Chemical Library

Seite
202
209
222
230
234
253
257
263
284
295
299
314
315
338
348
368
369

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



52. BAND HEFT 1/2 JULI 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Georg-Maria Schwab und *Alice Issidoridis*, Anorganische Chromatographie. VI. Mitteilung: Absorptionsspektren adsorbierter Ionen. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 6. 42.)

G. V. Schulz, Über geordnete Quellenzustände bei Nitrocellulose. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 3. 7. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Vergleichende osmotische und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Nitrocellulosen[1].

Von

E. Husemann und G. V. Schulz.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 42.)

Die Fehlergrenzen der osmotischen Bestimmung des Molekulargewichtes sowie der Bestimmung der Viscositätszahl werden untersucht. Innerhalb der gefundenen Fehlergrenzen gilt für fraktionierte Nitrocellulosen mit Molekulargewichten von 17000 bis 396000 die STAUDINGERsche Beziehung zwischen Viscositätszahl Z_η und Polymerisationsgrad P: $Z_\eta = K_m P$. Für Nitrocellulosen, die durch hydrolytischen Abbau entstanden sind, ist $K_m = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$, unabhängig davon, ob der Abbau homogen oder heterogen erfolgt. Bei oxydativem Abbau ist $K_m = 10{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$.

Unfraktionierte Nitrocellulosen besitzen wesentlich höhere K_m-Werte. Aus diesen kann die Uneinheitlichkeit der Präparate berechnet werden. Es zeigt sich, daß bei einem Abbau von Baumwollcellulose bis auf $^1/_{20}$ der ursprünglichen Kettenlänge die Molekulargewichtsverteilung einheitlicher ist als unter der Voraussetzung zu erwarten wäre, daß alle glucosidischen Bindungen die gleiche Abbaukonstante besitzen.

I. Einleitung.

Zur Methodik der viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung.

Die osmotische Methode der Molekulargewichtsbestimmung wurde in den letzten Jahren in großem Umfang auf makromolekulare Stoffe angewandt[2]. Ihr wichtigster Vorzug ist der, daß bei der Auswertung der Messungen nur eine universelle Konstante, die Gaskonstante R, benötigt wird, so daß eine Eichung durch eine andere unabhängige Methode grundsätzlich nicht nötig ist.

Demgegenüber ist die von STAUDINGER[3]) eingeführte viscosimetrische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung wegen ihrer einfachen

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen XIII; XII: G. V. SCHULZ, Fortschritte der Chemie, Physik und Technologie makromolekularer Verbindungen 2 (1942) 49. — Gleichzeitig 293. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 292. Mitteilung: H. STAUDINGER, G. BERGER und KL. FISCHER, J. prakt. Chem. im Druck. (Zugleich 78. Mitteilung über Cellulose.) [2]) Zusammenfassende Darstellung bei G. V. SCHULZ, loc. cit. [3]) Vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. Ferner Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. Braunschweig 1942.

und genauen Ausführbarkeit besonders bei großen Reihenmessungen von erheblicher Bedeutung. Da es jedoch keine Funktion mit universellen Konstanten gibt, die das Molekulargewicht eines Stoffes mit einer für diesen charakteristischen Viscositätsgröße in Beziehung setzt, muß für jede einzelne Stoffgruppe vor der eigentlichen Messung eine empirische Beziehung zwischen diesen beiden Größen festgelegt werden. Dieses geschieht durch Vergleich von Viscositätsbestimmungen mit einer absolut arbeitenden Methode, z. B. der osmotischen.

Als charakteristische Viscositätsgröße benutzt man nach STAUDINGER und Mitarbeitern die „Viscositätszahl", die durch die Gleichung

$$Z_\eta = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c) \tag{1}$$

definiert ist. Hierbei ist η_{sp} die spezifische Viscosität[1]) und c die Konzentration in g/Liter. In manchen Fällen genügt es, an Stelle der Viscositätszahl einen bei einer kleinen Konzentration gemessenen η_{sp}/c-Wert zu verwenden, da im Bereich kleiner Konzentrationen η_{sp} annähernd proportional c ist. Für genauere Bestimmungen ist es jedoch notwendig, den Z_η-Wert durch Übergang zur Grenze nach (1) zu ermitteln, da er nur dann eine eindeutige (vor allem von der Konzentration unabhängige) Stoffkonstante ist. Dieses kann graphisch[2]) oder auch rechnerisch geschehen. Exakter ist der letzterwähnte Weg, er erfordert eine genaue Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c. Es sind eine Reihe von Funktionen hierfür angegeben worden[3]). Kürzlich hat der eine von uns mit F. BLASCHKE[4]) eine sehr einfach zu handhabende Gleichung vorgeschlagen, die, wie im folgenden gezeigt wird, auch auf Nitrocellulosen gut anwendbar ist.

Um aus der Viscositätszahl das Molekulargewicht M oder den Polymerisationsgrad P zu berechnen, ist die Kenntnis einer Funktion notwendig, welche die beiden Größen verbindet, und die allgemein durch

$$P = f(Z_\eta) \tag{2}$$

[1]) Es gilt $\eta_{sp} = \dfrac{\eta\,(\text{Lösung}) - \eta\,(\text{Lösungsmittel})}{\eta\,(\text{Lösungsmittel})}$.

[2]) R. SIGNER und H. GROSS, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 101. H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. [3]) Eine Zusammenstellung findet sich bei H. L. BREDÉE, Kolloid-Z. **79** (1937) 32, 43. [4]) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. **158** (1941) 130. BREDÉE weist auf einen Zusammenhang dieser Gleichung mit einer früher von FIKENTSCHER und MARK angegebenen hin (J. prakt. Chem. **159** (1941) 149).

ausgedrückt sei. Besonders einfach gestaltet sich die Rechnung, wenn an Stelle von (2) die STAUDINGERsche Gleichung

$$P = Z_\eta / K_m \tag{3}$$

gesetzt werden kann, worin K_m eine für eine polymerhomologe Reihe gültige, empirisch zu ermittelnde Konstante ist. Bei Cellulosen, Cellulosederivaten und überhaupt Polysacchariden[1]) ist Gleichung (3) weitgehend erfüllt. Für eine Anzahl synthetischer Stoffe[2]) muß auf die allgemeinere Beziehung (2) zurückgegriffen werden, deren spezielle Form jeweils für die einzelnen polymerhomologen Reihen zu ermitteln ist[3]).

Zur Ausführung viscosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen sind somit für jede Stoffgruppe zwei Funktionen aufzustellen: erstens eine solche für die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viscosität, aus der die Viscositätszahl berechnet werden kann; zweitens eine Beziehung zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht.

Um derartigen Bestimmungen eine für alle Zwecke ausreichende Genauigkeit zu geben, ist bei polymolekularen Stoffen noch die Kenntnis einer weiteren Größe notwendig, nämlich der in ihnen vorliegenden statistischen Verteilung der Molekulargewichte. Der viscosimetrisch bestimmte Durchschnittswert des Molekulargewichtes weicht bekanntlich von dem osmotisch bestimmten wirklichen Mittelwert ab, und zwar um so stärker, je uneinheitlicher der Stoff ist[4]). Die hierfür geltenden quantitativen Beziehungen sind in früheren Arbeiten abgeleitet worden[5]). Auf Grund der dort angegebenen Gleichungen kann man den durch die Polymolekularität bedingten Fehler ausschalten, wenn man die Uneinheitlichkeit eines Stoffes kennt. Derartige Untersuchungen sind in den letzten Jahren besonders an Polystyrolen[6]) und Polymethacrylsäure-methylestern[7]) durchgeführt worden. Der durch die Uneinheitlichkeit bedingte Fehler tritt übrigens dann nicht in Erscheinung, wenn man nur fraktionierte Stoffe aus einer polymer-

[1]) Vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, 1941. E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 241. [2]) H. STAUDINGER und H. WARTH, J. prakt. Chem. **155** (1940) 261. [3]) Vgl. z. B. die Untersuchung von G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER (J. prakt. Chem. **158** (1941) 136) an Polymethacrylsäureestern. Ferner R. HOUWINK, J. prakt. Chem. **157** (1940) 15. [4]) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, loc. cit. W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. [5]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27; **41** (1939) 466; zusammenfassend besprochen in Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155. [6]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. [7]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136.

homologen Reihe untereinander vergleicht, oder solche, die durch einen gleichartigen Reaktionsmechanismus (z. B. Polymerisation) entstanden sind, da dann die Uneinheitlichkeit bei allen verglichenen Stoffen gleich groß ist.

Umgekehrt ist es möglich, aus der Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht Schlüsse auf die Uneinheitlichkeit eines Stoffes zu ziehen. Hieraus ergibt sich eine Möglichkeit, die auf einem anderen Wege (z. B. durch Fraktionierung) ermittelte Verteilung der Molekulargewichte nachzukontrollieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Bestimmungen an fraktionierten und unfraktionierten Cellulosenitraten Fehlergrenze und Anwendungsbereich der oben beschriebenen Methoden festzustellen. Es soll hierdurch die Grundlage für die nachfolgende Arbeit gesichert werden, in der die Molekulargewichtsverteilung von in verschiedener Weise abgebauten Cellulosen untersucht werden soll. Besonderer Wert wurde auf die Klärung der Frage gelegt, mit welcher Genauigkeit aus der Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Molekulargewicht die Uneinheitlichkeit eines gegebenen Stoffes berechnet werden kann.

II. Die verwendeten Präparate.

Als Ausgangsmaterial diente uns ägyptische Baumwolle[1], die in folgender Weise gereinigt wurde. Sie wurde je 10 Stunden mit Aceton und mit Benzol extrahiert und dann 6 Stunden unter Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff in 2%iger Natronlauge gekocht, daraufhin mit Wasser, verdünnter Essigsäure, Methanol und Äther gewaschen und schließlich bei 30° C im Vakuum getrocknet. Die Viscositätszahl des so behandelten Produktes betrug in SCHWEIZER-Lösung 1·35, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2700. Wie in der nachfolgenden Arbeit gezeigt wird, besteht diese Baumwolle aus Cellulosemolekülen von annähernd einheitlicher Größe.

Abbau. Es wurden drei Abbauarten angewandt:

1. Hydrolytisch und homogen in konzentrierter Phosphorsäure (Präparate A bis C). Die Auflösungs- und Abbaumethode ist in einer früheren Arbeit beschrieben worden[2]. Die Phosphorsäure war etwa

[1]) Das Ausgangsmaterial stellte uns freundlicherweise die Kollnauer Baumwollspinnerei und -weberei zur Verfügung, wofür wir Herrn Direktor JEANMAIRE verbindlichst danken. [2]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238.

14 molar. Der Abbau fand im Thermostaten bei 27° C statt. Die Abbauzeiten sind in Tabelle 1 angegeben. Die Hydrolyse wird durch Eingießen der Lösung in Wasser beendet, wobei das gesamte Material wiedergewonnen wird[1]).

2. Hydrolytisch und heterogen in Kaliumbisulfat (Präparate I bis P). Die Substanzproben wurden in 0·5 mol. Lösung von Kaliumbisulfat in einen Thermostaten von 60° C gebracht. Nach bestimmten Zeiten (vgl. Tabelle 1) wurden sie dann herausgenommen, mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen und bei 35° im Vakuum getrocknet.

3. Oxydativ und homogen (Präparate R und S). Die Baumwolle wurde zunächst unter Sauerstoffausschluß in SCHWEIZER-Lösung gelöst. Dann wurde unter Schütteln ein bestimmtes Luftvolumen bei Zimmertemperatur hindurchgeleitet.

Bei allen drei Abbauarten wurde darauf geachtet, daß die gesamte Ausgangsmenge wiedergewonnen wurde.

Die Nitrierung wurde in einem Phosphorsäure-Salpetersäure-Gemisch vorgenommen[2]). Die nitrierten Präparate wurden etwa 2 Tage in fließendem Wasser gewaschen, dann einen Tag mit Methanol stabilisiert und nach dem Trocknen aus Acetonlösung durch Eingießen in Wasser umgefällt. Weder beim Nitrieren noch beim Umfällen wird der Polymerisationsgrad verändert[3]). Das nitrierte und umgefällte Ausgangsmaterial hatte in Lösung in Aceton die Viscositätszahl 2·75, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 2550. Auch bei diesen Operationen ging nichts verloren. Aus 3·0 g Baumwolle erhielt man beispielsweise bei Präparat M 5·32 g Nitrocellulose, während der theoretische Wert 5·19 g ist.

Bei einer Reihe von Präparaten wurde der Stickstoffgehalt bestimmt[4]), wobei sich die Werte aus Tabelle 1 ergaben. Der mittlere Stickstoffgehalt ist 13·14%, was 2·6 Nitrogruppen pro Glucoserest entspricht. Das Grundmolekulargewicht ist demnach 280, der Polymerisationsgrad ergibt sich also aus dem Molekulargewicht nach

$$P = M/280. \qquad (4)$$

---

[1]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit. [2]) A. AF EKENSTAMM, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. H. STAUDINGER und R. MOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2296. [3]) H. STAUDINGER und R. MOHR, loc. cit. [4]) Die Bestimmungen führte Herr Dr. S. KAUTZ nach der Methode von DUMAS aus.

Die Fraktionierung erfolgte durch stufenweise Zugabe von Wasser zur Lösung in Aceton. Genauere Angaben darüber werden in der nächsten Arbeit gemacht.

Tabelle 1. Charakterisierung der Nitrocellulosen.

Bezeichnung	Abbauart	$\overline{M}$	% N
Gereinigte Baumwolle	nicht abgebaut	930 000	—
A	H_3PO_4 80 Stunden	43 700	13·25
B	$H_3PO_4 \sim 10$ „	170 000	13·17
C	$H_3PO_4 \sim 3$ „	245 000	12·97
J	$KHSO_4$ 296 „	75 000	12·96
M	$KHSO_4$ 42 „	170 000	13·07
O	$KHSO_4$ 18 „	255 000	13·28
P	$KHSO_4$ 4 „	349 000	13·24
R	Schweizers Reagens, viel Luft	209 000	13·22
S	Schweizers Reagens, wenig Luft	273 000	13·10
		Mittel:	13·14

III. Osmotische Bestimmung des mittleren Molekulargewichts.

Experimentelles. Es wurden die in einer früheren Arbeit beschriebenen Metallosmometer mit Gleichgewichtseinstellung verwendet[1]). Als Membranen nahmen wir Ultracellafilter „feinst" für die mittleren bis hohen Molekulargewichte. Für Präparate mit Molekulargewichten unter 50000 verwandten wir Ultracellafilter „allerfeinst", ebenso für die unfraktionierten Präparate, welche Anteile sehr geringen Molekulargewichtes enthalten. Der Inhalt der osmotischen Zelle wurde häufig nach der Messung auf Verluste durch Diffusion nachgeprüft. War Diffusion eingetreten, so wurde die Messung verworfen. Durch Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergab sich nämlich, daß die Versuchsresultate durch Undichtigkeiten der Membran in sehr viel stärkerem Maße gefälscht werden, als allgemein angenommen wird. Der Fehler im osmotischen Druck ist vielfach um eine Größenordnung höher als der in der Meßperiode herausdiffundierte Anteil.

Die in den Tabellen 2 bis 4 angegebenen osmotischen Drucke sind im allgemeinen Einzelwerte. Wich das Ergebnis zweier Bestimmungen um mehr als 5% ab, so wurde vielfach noch eine weitere Messung gemacht und dann der Mittelwert aus beiden Messungen gebildet. Es wurde grundsätzlich keine Messung, die eine normale Einstellung zeigte, wegen ihres Resultates verworfen. Von einigen Präparaten war nur sehr wenig Substanz vorhanden, so daß keine Wiederholung einer Messung möglich war. In solchen Präparaten trat gelegentlich eine etwas größere Streuung auf (z. B. Präparat B 3).

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

Wegen der in Nitrocelluloselösungen auftretenden starken Abweichungen von der VAN 'T HOFFschen Gleichung kann man mit dieser nicht unmittelbar Molekulargewichte ausrechnen. Wir benutzten daher die früher beschriebene Methode des spezifischen Wirkungsvolumens[1], die sich seither an einer großen Zahl von polymerhomologen Reihen bewährt hat[2]. Bei dieser wird die VAN 'T HOFFsche Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p}$$

mit einem Korrekturglied versehen:

$$M = \frac{RTc}{p} \cdot \frac{1}{1 - cs}, \tag{5}$$

in welchem s das „spezifische Wirkungsvolumen" bedeutet, d. h. das Volumen in Litern, das 1 g gelöster Substanz scheinbar in der Lösung beansprucht. Ferner ist p der osmotische Druck in Atm. und c die Konzentration in g/l. Experimentell ergibt sich weiter die von (5) unabhängige Beziehung

$$s = (k/p)^{1/\nu}. \tag{6}$$

Die Konstanten k und ν hängen von der Art des Gelösten und des Lösungsmittels, jedoch nicht vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes ab. Daher besteht innerhalb einer polymerhomologen Reihe die aus (5) und (6) folgende Beziehung

$$M = \frac{RTc}{p[1 - c(k/p)^{1/\nu}]}, \tag{7}$$

nach der das Molekulargewicht berechnet werden kann.

Die unbequeme Ausrechnung des Wurzelausdrucks in (6) und (7) kann man sich sehr vereinfachen, indem man s in Abhängigkeit von p graphisch auf Logarithmenpapier aufträgt, wobei sich nach (6) eine Gerade mit der Neigung ν ergibt (vgl. Abb. 1). Man kann dann zu jedem gemessenen Druck den zugehörigen s-Wert aus der Geraden ablesen und erhält das Molekulargewicht durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (5).

In Abb. 1 ist die $s(p)$-Funktion für Nitrocelluloselösungen in Aceton dargestellt. Es zeigt sich, daß man für die oxydativ abgebauten Produkte eine gegenüber den hydrolytisch abgebauten leicht verschobene Gerade erhält. Das deutet darauf hin, daß zwischen den

[1] G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [2] Eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse findet sich bei G. V. SCHULZ, Fortschritte der Chemie, Physik und Technologie makromolekularer Verbindungen **2** (1942) 48.

beiden Reihen chemische Unterschiede bestehen[1]). In den Tabellen 2 bis 4 sind die gemessenen Werte des osmotischen Druckes für eine größere Anzahl fraktionierter und unfraktionierter Cellulosenitrate zusammengestellt. Man sieht, daß man bei Anwendung obiger Gleichungen Molekulargewichte erhält, die trotz Versagens der van 't Hoffschen Gleichung unabhängig von der Konzentration sind.

Wesentlich für die folgenden Überlegungen ist eine Feststellung der Fehlergrenze unserer osmotischen Bestimmungen[2]). Bei jedem Präparat ist in Spalte 6 der Tabellen 2 bis 4 die maximale Streuung in Prozenten des Molekulargewichtes angegeben. Von 27 Präparaten zeigen nur 3 eine Streuung von mehr als ±4%. Bei den unfrak-

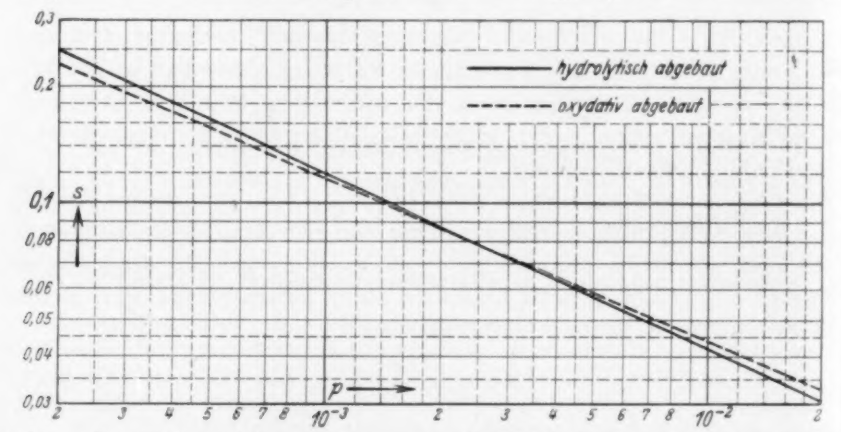


Abb. 1. Spezifisches Wirkungsvolumen s in Abhängigkeit vom osmotischen Druck bei Nitrocelluloselösungen in Aceton.

tionierten Präparaten A und I rührt das womöglich daher, daß in geringem Maße Diffusion durch die Membran eingetreten ist. Die starke Streuung bei Präparat B 3 liegt daran, daß dieses sehr inhomogen war und außerdem nur in so geringer Menge vorhanden war, daß man keine Wiederholung der Messung ausführen konnte. Auch die viscosimetrischen Messungen bei diesem Präparat zeigten starke Schwankungen.

[1]) Das wird ferner dadurch nahegelegt, daß die K_m-Konstanten beider Abbaureihen voneinander abweichen (Abschn. V). Aus Holz gewonnene Cellulosenitrate besitzen noch höhere K_m-Konstanten und entsprechend eine noch weiter im gleichen Sinne verschobene $s(p)$-Gerade (H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29** (1941) 534). [2]) Über die Streuung der Meßwerte vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 453.

Tabelle 2. Osmotische Bestimmungen an Nitraten von homogen in Phosphorsäure abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Fig. 1	$\overline{M}$ nach (7)	
1. Präparat A, etwa 65 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 156$					
2·4	1·89	0·788	0·092	40 200	43 700 ± 6·6%
4·8	3·86	0·805	0·065	45 000	
9·6	8·71	0·910	0·044	45 900	
2. Präparat B, etwa 10 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 620$					
5·0	1·52	0·303	0·101	165 000	170 000 ± 2·4%
10·0	3·98	0·398	0·064	175 000	
3. Präparat C, etwa 7 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 876$					
4·0	0·85	0·212	0·135	252 000	245 500 ± 2·7%
8·0	2·39	0·299	0·082	239 000	
4. Präparat A, Fraktion 3; $\overline{P} = 61$					
1·0	1·64	1·64	0·092	16 500	17 000 ± 2·4%
3·0	5·10	1·70	0·057	17 400	
5. Präparat A, Fraktion 4; $\overline{P} = 144·5$					
2·5	1·99	0·793	0·089	40 000	41 600 ± 3·9%
5·0	4·15	0·830	$0·062_5$	43 200	
6. Präparat A, Fraktion 6; $\overline{P} = 291$					
5·0	2·56	0·512	0·079	79 500	81 500 ± 2·5%
10·0	6·13	0·613	0·052	83 500	
7. Präparat B, Fraktion 3; $\overline{P} = 670$[1]					
5·0	1·32	0·264	0·108	202 000	186 000 ± 8·6%
10·0	4·05	0·405	0·064	170 000	
8. Präparat B, Fraktion 5; $\overline{P} = 1020$					
5·0	1·11	0·222	0·119	275 000	286 000 ± 3·8%
10·0	3·98	0·338	0·064	297 000	

Der durchschnittliche Fehler der Einzelwerte ist bei den in Tabelle 2 zusammengestellten Bestimmungen ±3·5%[2]), in Tabelle 3 ±2·2% und in Tabelle 4 ±1·8%. Der aus sämtlichen Messungen gebildete Durchschnittswert ist dann etwa ±2·5%. Bestimmt man das Molekulargewicht durch Mittelwertbildung aus drei Einzelwerten, so ist dessen durchschnittlicher Fehler $\pm 2·5/\sqrt{3}$, also etwa ±1·5%. Der wahrscheinliche Fehler ist dann etwa 1·2%[3]). Hierin ist die Streuung durch die Messung und die Auswertung enthalten. Die hier angewandte Methode liefert also Molekulargewichte von erheblicher Schärfe.

[1]) Sehr inhomogenes Produkt. [2]) Das Präparat B 3, das aus den oben erwähnten Gründen etwas aus der Reihe fällt, wurde bei der Durchschnittswertbildung fortgelassen. [3]) Vgl. z. B. Ostwald-Luther, Physikalisch-chemische Messungen. 1931. S. 11.

Tabelle 3. Osmotische Bestimmungen an Nitraten von heterogen durch $KHSO_4$ abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Fig. 1	M nach (7)	
1. Präparat I, 296 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 268$					
2·5	1·185	0·473	0·112	72 000	75 000 ± 5·3%
5·0	2·56	0·51	0·078	79 000	
2. Präparat K, 165 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 363$					
2·5	0·88	0·355	0·121	100 000	101 500 ± 1·5%
5·0	2·10	0·420	0·086	103 000	
3. Präparat L, 70 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 467$					
5·0	1·76	0·352	0·093	130 000	130 500 ± 0·4%
10·0	4·70	0·470	0·060	131 000	
4. Präparat M, 42 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 610$					
5·0	1·43	0·286	0·100	172 000	170 000 ± 1·2%
7·5	2·59	0·346	0·078	171 000	
10·0	4·06	0·406	0·064	168 000	
5. Präparat N, 24 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 770$					
5·0	1·22	0·243	0·105	213 000	214 500 ± 0·75%
10·0	3·57	0·357	0·068	216 000	
6. Präparat O, 18 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 910$					
5·0	1·15	0·230	0·113	246 000	255 000 ± 3·5%
7·5	1·99	0·265	0·087	266 000	
10·0	3·25	0·325	0·070	252 000	
7. Präparat P, 4 Stunden abgebaut, unfraktioniert; $\overline{P} = 1250$					
5·0	0·92	0·184	0·125	358 000	349 000 ± 2·6%
7·5	1·78	0·237	0·093	240 000	
8. Präparat I, Fraktion 2; $\overline{P} = 163$					
2·5	1·72	0·69	0·094	46 600	45 700 ± 2·1%
5·0	4·05	0·81	0·064	44 700	
9. Präparat I, Fraktion 4; $\overline{P} = 465$					
5·0	1·76	0·352	0·093	131 000	129 700 ± 1·5%
7·5	3·15	0·420	0·072	127 000	
10·0	4·62	0·462	0·0595	131 000	
10. Präparat I, Fraktion 5; $\overline{P} = 524$					
2·5	0·65	0·260	0·143	146 500	146 500 ± 1·7%
5·0	1·64	0·328	0·096	144 000	
7·5	2·75	0·367	0·076	149 000	
11. Präparat M, Fraktion 3; $\overline{P} = 698$					
2·5	0·535	0·214	0·160	192 000	195 000 ± 3·1%
5·0	1·300	0·260	0·107	204 000	
7·5	2·44	0·325	0·080	190 000	
10·0	3·74	0·374	0·066	193 000	
12. Präparat M, Fraktion 5; $\overline{P} = 1420$					
2·5	0·305	0·122	0·203	410 000	396 000 ± 3·5%
5·0	0·82	0·164	0·126	405 000	
7·5	1·68	0·224	0·0945	380 000	
10·0	2·69	0·269	0·077	400 000	

Tabelle 4. Osmotische Bestimmungen an Nitraten von oxydativ in SCHWEIZERS Reagens abgebauten Cellulosen.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Fig. 1	$\bar{M}$ nach (7)	
1. Präparat R, stärker abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=750$					
5·0	1·253	0·251	0·106	207 000	209 000 ± 0·95%
7·5	2·29	0·305	0·082	209 000	
10·0	3·63	0·363	0·068	211 000	
2. Präparat S, schwach abgebaut, unfraktioniert; $\bar{P}=980$					
5·0	1·05	2·10	0·115	277 000	273 500 ± 1·3%
7·5	1·99	2·65	0·088	270 000	
3. Präparat R, Fraktion 2; $\bar{P}=640$					
5·0	1·38	0·276	0·103	184 000	179 000 ± 2·8%
10·0	4·05	0·405	0·065	174 000	
4. Präparat R, Fraktion 3; $\bar{P}=780$					
5·0	1·185	0·273	0·108	225 000	219 000 ± 2·7%
10·0	3·59	0·359	0·068	214 000	
5. Präparat R, Fraktion 4; $\bar{P}=1140$					
5·0	0·955	0·191	0·120	320 000	318 000 ± 0·95%
10·0	3·00	0·300	0·074	315 000	
6. Präparat R, Fraktion 5; $\bar{P}=1310$					
5·0	0·90	0·180	0·123	357 000	367 000 ± 1·5%
7·5	1·70	0·227	0·094	370 000	
10·0	2·75	0·275	0·076	373 000	
7. Präparat S, Fraktion 2; $\bar{P}=800$					
5·0	1·20	0·240	0·110	229 000	224 000 ± 2·7%
7·5	2·20	0·294	0·084	226 000	
10·0	3·55	0·355	0·068	217 000	
8. Präparat S, Fraktion 3; $\bar{P}=1390$					
5·0	0·84	0·168	0·123	389 000	371 000 ± 2·4%
7·5	1·68	0·224	0·093	362 000	
10·0	2·75	0·275	0·076	372 000	

Eine andere Frage ist die, ob noch systematische Fehler in den Bestimmungen enthalten sind. Für die Messung selbst sind (sofern die Membran streng halbdurchlässig ist, was nachkontrolliert werden kann) keine wesentlichen systematischen Fehler anzunehmen. Daß bei der Auswertung systematische Fehler in beträchtlichem Ausmaß vorkommen, ist von vornherein nicht wahrscheinlich, da die Auswertung in der Anbringung eines Korrekturgliedes an die VAN 'T HOFFsche Gleichung besteht, dessen Einfluß bei der Konzentration 0 verschwindet. Es handelt sich also um eine Art von Extrapolation, wobei die bei jeder graphischen Extrapolation nicht ganz vermeidbare Willkür ausgeschaltet wird, indem der Rechnung eine

sich aus den Messungen selbst ergebende Gesetzmäßigkeit zugrunde gelegt wird.

Kürzlich konnten die osmotischen Molekulargewichte auf chemischem Wege nachgeprüft werden. Husemann und Weber[1]) bestimmten nach einer neuartigen Methode den Endgruppengehalt von Cellulosen, deren Molekulargewichte osmotisch in der hier beschriebenen Weise gemessen waren. Dabei ergab sich, daß innerhalb der Meßfehlergrenzen ($\pm 4\%$) die aus dem Endgruppengehalt berechneten Molekulargewichte mit den osmotischen übereinstimmen, daß also keine systematischen Fehler vorliegen. Die Versuche konnten bisher bis zum Molekulargewicht 336000 durchgeführt werden.

Vielfach werden nach einem Vorschlag von Wo. Ostwald[2]) die Molekulargewichte durch Extrapolation der p/c-Werte nach der Konzentration 0 bestimmt, wie es schon früher Beckmann[3]) bei kryoskopischen Bestimmungen gemacht hatte. Hierbei wird meist vorausgesetzt, daß die p/c-Werte linear mit der Konzentration ansteigen. Bei Molekulargewichten, die unter 150000 bis 200000 liegen, erhält man dabei meist Werte, die sich von den nach der hier angewandten Methode berechneten nur unwesentlich (um weniger als 5%) unterscheiden[4]). Bei höheren Molekulargewichten wird die Extrapolationsmethode wegen ihrer unsicheren Voraussetzungen sehr ungenau. So trifft der angenommene lineare Anstieg der p/c-Werte mit der Konzentration z. B. bei Kautschukkohlenwasserstoffen zu[5]), jedoch nicht bei Polystyrolen und Nitrocellulosen[6]), Stärken[7]) und Polymethacrylsäure-methylestern[8]). Besonders die gelegentlich angewandte Methode, aus einem einzigen Meßpunkt auf Grund bestimmter Annahmen über den Anstieg des osmotischen Druckes nach der Konzentration 0 zu extrapolieren[9]), kann nur zu sehr fragwürdigen Ergebnissen führen.

---

[1]) E. Husemann und O. H. Weber, Naturwiss. **30** (1942) im Druck. [2]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49** (1929) 60. [3]) Beckmann, Z. physik. Chem. **2** (1888) 720. [4]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155** (1940) 261. [5]) H. Staudinger und Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **157** (1940) 19, 158. [6]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [7]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195. [8]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136. [9]) Dies machen z. B. K. H. Meyer und E. Wolff, Kolloid-Z. **89** (1941) 199. Dabei sind die Autoren nicht einmal konsequent in der Anwendung dieser Methode. Sie geben nämlich an, daß die Neigungen b der Geraden, die man erhält, wenn man p/c gegen c aufträgt, bei Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichtes übereinstimmen. Nun geht aber aus ihren eigenen Versuchsdaten hervor, daß das gar nicht der Fall ist. Beim Produkt E 400 ist $b = 0{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$, bei E 950 ist $b = 0{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$, also fast 20% niedriger. Um das Molekulargewicht des Produktes E 1440 zu berechnen, extrapolieren die Autoren aus einem bei einer einzigen Konzentration (1·206) gemessenen osmotischen Druck den p/c-Wert nach der Konzentration 0 zurück. Würden sie hierbei die Neigung von E 400 verwenden, so wäre $\lim p/c = 0{\cdot}045$ und das Mole-

Demgegenüber hat die hier angewandte Methode zunächst den Vorteil einer sehr scharfen inneren Kontrolle. Für den Fall, daß die Gleichungen (5) bis (7) gelten, muß man innerhalb einer polymerhomologen Reihe Molekulargewichte erhalten, die unabhängig von der Konzentration sind. Dieses ist inzwischen an einem großen Material nachgeprüft und bestätigt worden. An 15 verschiedenen polymerhomologen Reihen, in denen sowohl der gelöste Stoff wie auch das Lösungsmittel chemisch stark verschiedenen Stoffklassen angehören, wurden die Gleichungen (5) bis (7) bestätigt[1], so daß man in diesen eine für Lösungen von Fadenmolekülen auffallend allgemeingültige Gesetzmäßigkeit vor sich hat.

Die Bedeutung des spezifischen Wirkungsvolumens ist in theoretischer Hinsicht noch nicht völlig geklärt. Es ist nicht anzunehmen, daß eine diesem Volumen entsprechende Lösungsmittelmenge vom gelösten Stoff fest gebunden wird, da man dann sehr weitreichende Kräfte zur Verfügung haben müßte. Andererseits ergibt sich aus der starken Abhängigkeit der Konstanten k und ν von der chemischen Natur der beiden Komponenten sowie ihrer Unabhängigkeit vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes, daß die Größe s durch die Wechselwirkung von Lösungsmittel und Gelöstem bestimmt wird. Die Aufklärung des Problems ist wohl in der Richtung zu suchen, daß als Folge der Solvatationskräfte um jedes gelöste Molekül herum ein Raum entsteht, in den andere gelöste Moleküle nicht oder nur unter einer Energiebeschränkung eindringen können[2]). Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten wird daher in der Lösung herabgesetzt. Das wirkt sich so aus, als ob in dem Ausdruck $kT \ln \gamma$, der in die freie Energie[3]) eingeht, der Molenbruch γ des Lösungsmittels herabgesetzt wird.

IV. Bestimmung der Viscositätszahl.

Experimentelles. Die verwendeten Viscosimeter nach Wi. Ostwald hatten einen Kapillarenradius von etwa 0·15 mm und eine Durchflußzeit von etwa 200 Sekunden pro Kubikzentimeter. Es wurden Viscosimeter mit einem Ausflußvolumen von 1 cm³ und 0·5 cm³ verwendet. Das mittlere Geschwindigkeitsgefälle betrug etwa 1200 sec^{-1}, die Hagenbach-Korrektur 0·515%. Die ohne Berücksichtigung der Hagenbach-Korrektur berechneten Z_η-Werte sind dann etwa 1% zu niedrig[4]). Wir vernachlässigten diese Korrektur, da der dadurch verursachte Fehler gering und für alle Präparate gleich ist.

Die Einwaagen wurden so bemessen, daß sie 10 mg nicht unterschritten, da die Substanzen nicht ganz homogen sind, und deshalb die Werte um so mehr streuen, je geringer die Einwaage ist. Die niedrigen Konzentrationen wurden durch Ver-

kulargewicht 530000; aus der Neigung von E 950 ergäbe sich lim $p/c = 0{\cdot}145 \cdot 10^{-2}$ und das Molekulargewicht 165000. Die Autoren geben jedoch lim $p/c = 0{\cdot}17 \cdot 10^{-2}$ an, woraus sich das Molekulargewicht 140000 berechnet. Dabei verwenden sie einen Neigungswert von $b = 0{\cdot}365 \cdot 10^{-2}$, der noch einmal 4% unter dem von E 950 liegt. — Man sieht daran, mit welcher Willkürlichkeit die Extrapolationsmethode gelegentlich gehandhabt wird.

[1]) Zusammenfassende Darstellung bei G. V. Schulz, Zitat 1, S. 1. [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 1. [3]) Vgl. etwa K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme. Braunschweig 1925. S. 275. [4]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43** (1937) 479.

Tabelle 5. Bestimmung der Viscositätszahl.

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_η nach (8b) mit $K_\eta = 0{\cdot}315$	
		I. Präparat M 2; $M_{\text{osm.}} = 46\,150$		
0·625	0·0928	0·1485	0·1445	0·143 ± 1·0%
1·25	0·1904	0·1524	0·1438	
2·50	0·4017	0·1607	0·1426	
5·0	0·905	0·1810	0·1422	
		II. Präparat S 1; $M_{\text{visc.}} = 94\,200$		
0·25	0·0928	0·371	0·361	0·364 ± 1·4%
0·50	0·1966	0·393	0·370	
1·00	0·4066	0·4065	0·361	
2·00	0·9412	0·4705	0·363	
		III. Präparat I 4; $M_{\text{osm.}} = 129\,000$		
0·125	0·0482	0·395	0·389	0·387 ± 1·8%
0·250	0·102	0·408	0·395	
0·50	0·207	0·414	0·389	
1·00	0·432	0·432	0·381	
2·00	0·997	0·499	0·380	
		IV. Präparat M 3; $M_{\text{osm.}} = 188\,000$		
0·1242	0·076	0·612	0·597	0·591 ± 1·0%
0·2485	0·153	0·615	0·588	
0·4970	0·326	0·655	0·593	
0·9935	$0{\cdot}714_5$	0·719	0·586	
		V. Präparat M 5; $M_{\text{osm.}} = 312\,000$		
0·05	0·0592	1·184	1·165	1·154 ± 0·7%
0·10	0·1205	1·205	1·160	
0·20	0·2465	1·233	1·145	
0·40	0·532	1·33	1·140	
0·80	1·302	1·65	1·168	
		VI. Präparat S 3; $M_{\text{osm.}} = 362\,000$		
0·05	0·075	1·50	1·465	1·482 ± 1·0%
0·10	$0{\cdot}155_5$	$1{\cdot}55_5$	1·481	
0·20	0·323	1·62	1·467	
0·40	0·725	1·81	1·475	
0·60	1·286	2·14	1·522	
		VII. Baumwollfraktion		
0·05	0·1045	2·092	2·023	2·008 ± 1·0%
0·10	0·212	2·12	1·988	
0·20	0·461	2·305	2·015	
0·40	1·070	2·68	2·005	
		VIII. Baumwollfraktion		
0·05	0·120	2·40	2·310	2·349 ± 1·1%
0·10	0·256	2·56	2·365	
0·20	0·552	2·76	2·350	
0·40	1·35	$3{\cdot}37_5$	2·370	

dünnen hergestellt. Die Streuung der Einzelwerte betrug maximal etwa ±3%, im Durchschnitt etwa ±1·5%. Jeder der in Tabelle 5 angegebenen Werte für η_{sp}/c ist ein Mittelwert aus drei bis vier Einzelmessungen. (Bei anderen Stoffen, z. B. Polymethacrylsäureestern[1]) ist die Streuung geringer.) Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet.

Um gemäß (1) die Viscositätszahl aus den gemessenen η_{sp}/c-Werten auszurechnen, ist jede experimentell begründete Interpola-

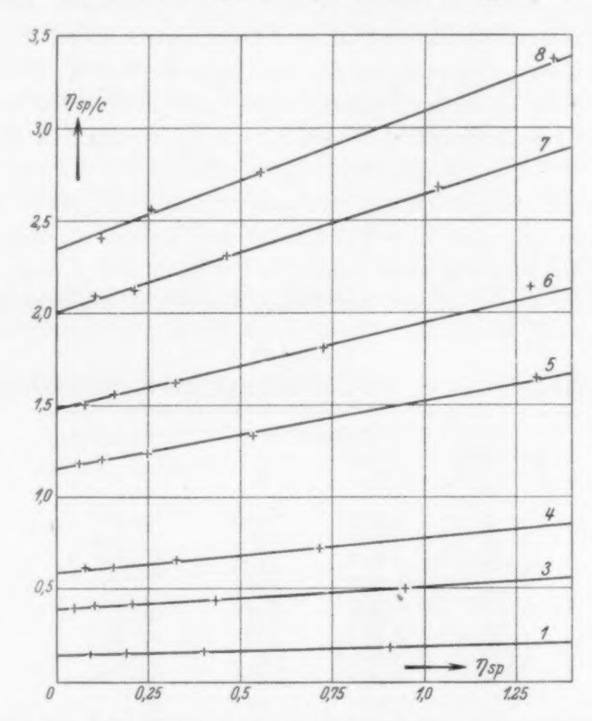


Abb. 2. Anstieg der Viscositätswerte bei Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichts in Aceton.

tionsformel für die Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c verwendbar. Als besonders zweckmäßig erwies sich die kürzlich von dem einen von uns mit F. Blaschke[1]) für Polymethacrylsäure-methylester als gültig erwiesene Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z_\eta (1 + K_\eta \eta_{sp}) \tag{8a}$$

bzw.

$$Z_\eta = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}}, \tag{8b}$$

[1]) G. V. Schulz und F. Blaschke, loc. cit.

worin K_η eine für die ganze polymerhomologe Reihe gültige Konstante mit dem Wert 0·30 ist.

Es wurde nun nachgeprüft, ob Gleichung (8) für Nitrocellulosen gültig ist. Einige zu diesem Zweck durchgemessene Konzentrationsreihen sind in Tabelle 5 zusammengestellt und in Abb. 2 graphisch aufgetragen. Man sieht, daß der nach (8a) zu erwartende lineare Anstieg der η_{sp}/c-Werte mit η_{sp} zutrifft. Um zu erfahren, ob K_η einen vom Molekulargewicht unabhängigen Wert hat, wurden der Z_η- und der K_η-Wert für jedes einzelne der durchgemessenen Präparate nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Als Mittel aus sämtlichen K_η-Werten ergibt sich 0·315 mit einer Streuung von maximal $\pm 12\%$. Rechnet man Z_η für jede Nitrocellulose mit dem mittleren K_η-Wert von 0·315 aus, so erhält man die in der 4. Spalte von Tabelle 6 eingetragenen Werte, die mit den aus jeder einzelnen Substanz für sich gemittelten Z_η-Werten im Durchschnitt auf besser als $\pm 1\%$ übereinstimmen.

Tabelle 6.

Viscositätswerte der in Tabelle 5 aufgeführten Nitrocellulosen.

Substanz	Einzelmittel		Z_η nach (8b) mit $K_\eta = 0{\cdot}315$
	K_η	Z_η	
I	0·275	0·145	0·143
II	0·308	0·364	0·364
III	0·286	0·389	0·387
IV	0·294	0·594	0·591
V	0·347	1·140	1·154
VI	0·350	1·46	1·48
VII	0·311	2·01	2·01
VIII	0·345	2·31	2·35

Wir können also mit beträchtlicher Genauigkeit die Viscositätszahlen von Nitrocellulosen in Aceton mit $K_\eta = 0{\cdot}315$ ausrechnen. Bemerkenswert ist, daß der K_η-Wert für Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform (0·30) innerhalb der Streugrenzen mit dem für Nitrocelluloselösungen übereinstimmt. Neuere Messungen ergaben, daß für Polystyrole in Toluol $K_\eta = 0{\cdot}29$, also wieder fast der gleiche ist[1]). Ob hier eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit vorliegt, soll im Zusammenhang mit Messungen an einem größeren Material noch untersucht werden.

[1]) Hierüber wird demnächst an anderer Stelle im Zusammenhang mit einem größeren Material berichtet.

Um die Streuung der nach unserer Methode ermittelten Z_η-Werte abzuschätzen, wurden in der 4. Spalte von Tabelle 5 die aus jeder Einzelkonzentration nach (8b) errechneten Z_η-Werte eingetragen. In der 5. Spalte stehen die aus diesen Einzelwerten gebildeten Mittelwerte mit der zugehörigen maximalen Streuung. Unter Berücksichtigung der Resultate von Tabelle 5 und 6 kann man zusammenfassend feststellen, daß die Viscositätszahl nach der hier beschriebenen Methode mit einem durchschnittlichen Fehler von höchstens $\pm 1\%$ ermittelt werden kann.

Um eine vorläufige Abschätzung des Gültigkeitsbereiches von Gleichung (8) zu erhalten, wurde an einer sehr hochmolekularen Nitrocellulose eine größere Konzentrationsreihe durchgemessen (vgl. Tabelle 7). Die Viscosität betrug bei der höchsten Konzentration mehr als das 10fache von der des Lösungsmittels. In der 4. Spalte von Tabelle 7 sind die Z_η-Werte nach (8b) berechnet. Man sieht, daß diese konstant sind, daß also Gleichung (8) für Nitrocellulosen in einem beträchtlichen Konzentrationsbereich gültig ist.

Tabelle 7. Größere Konzentrationsreihe an einer höhermolekularen Nitrocellulose in Aceton.

c	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Z_η nach (8b) mit $K_\eta = 0{\cdot}315$
0·05	0·120	2·40	2·31
0·10	0·261	2·51	2·41
0·15	0·415	2·77	2·45
0·20	0·561	2·81	2·39
0·30	0·972	3·24	2·48
0·40	1·380	3·45	2·40
0·60	2·67	4·45	2·42
0·80	5·53	6·68	2·44
1·00	9·62	9·62	2·38

V. Viscositätszahl und Polymerisationsgrad.

a) Fraktionierte Nitrocellulosen.

In den Tabellen 8 und 9 ist für fraktionierte Nitrocellulosen die STAUDINGERsche Gleichung (3) nachgeprüft worden. In der 2. und 3. Spalte stehen das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht und der daraus nach (4) gewonnene mittlere Polymerisationsgrad. Aus letzterem und der in der 5. Spalte angegebenen (nach der Methode des vorigen Abschnittes bestimmten) Viscositätszahl errechnet sich dann nach (3) der K_m-Wert der STAUDINGERschen Gleichung, der unabhängig vom Polymerisationsgrad sein muß.

Die 5. Spalte zeigt, daß die K_m-Werte keinen Gang mit dem Molekulargewicht aufweisen. Zwischen den heterogen und den homogen abgebauten Produkten (Tabelle 8a und 8b) besteht eine Differenz von etwa 4%, die hart an der Fehlergrenze liegt. Im allgemeinen wird es ausreichen, mit einer mittleren K_m-Konstante von $8·2 \cdot 10^{-4}$ zu

Tabelle 8. Bestimmung der K_m-Werte fraktionierter Nitrate von hydrolytisch abgebauten Cellulosen.

Präparat	$\overline{M}$	$\overline{P}$	Z_η	$K_m \cdot 10^4$		
a) Homogen in Phosphorsäure abgebaut						
A 3	17 000	61	0·047	7·7	8·05 ± 4·0%	8·2
A 4	41 000	144·5	0·116	8·05		
A 6	81 000	291	0·224	7·7		
B 3	186 000	670	0·560	8·35		
B 5	286 000	1020	0·85	8·35		
b) Heterogen in Kaliumbisulfat abgebaut						
I 2	45 700	163	0·143	8·75	8·4 ± 3·9%	
I 4	129 700	465	0·387	8·3		
I 5	146 500	524	0·438	8·35		
M 3	195 000	698	0·591	8·45		
M 5	396 000	1420	1·154	8·1		

rechnen. Für die genaueren Berechnungen, die in der nächsten Arbeit vorgenommen werden, sollen jedoch für die homogen und die heterogen abgebauten Nitrocellulosen die jeweiligen Mittelwerte 8·05 bzw. $8·4 \cdot 10^{-4}$ verwendet werden.

Die in Tabelle 9 dargestellten oxydativ abgebauten Nitrocellulosen zeigen um 25% höhere K_m-Werte, die unter sich wieder gut übereinstimmen. Diese Erscheinung, zusammen mit der etwas abweichenden $s(p)$-Geraden (Abschnitt III), zwingt zu dem Schluß, daß noch gewisse chemische Unterschiede zwischen den hydrolytisch und den oxydativ abgebauten Cellulosen bestehen. Wahrscheinlich liegt der Unterschied darin, daß bei oxydativer Behandlung gewisse

Tabelle 9. Bestimmung der K_m-Werte fraktionierter Nitrate von oxydativ abgebauten Cellulosen.

Präparat	$\overline{M}$	$\overline{P}$	Z_η	$K_m \cdot 10^4$	
R 2	179 000	640	0·650	10·15	10·2 ± 3·2%
R 3	219 000	780	0·798	10·25	
R 4	318 000	1140	1·12	9·85	
R 5	367 000	1310	1·38	10·5	
S 2	224 000	800	0·81	10·1	
S 3	371 000	1390	1·46	10·5	

Seitengruppen im Cellulosemolekül bleiben, die bei saurer Behandlung abgespalten werden[1]).

In der 6. Spalte der Tabelle 8 und 9 ist die maximale Streuung der K_m-Konstanten angegeben. Sie hält sich innerhalb enger Grenzen. Der durchschnittliche Fehler bei den hydrolytisch abgebauten Produkten beträgt $\pm 2·6\%$. Da der durchschnittliche Fehler des Z_η-Wertes 1% und der des osmotisch bestimmten Molekulargewichtes 1·5% beträgt, ist die Streuung der K_m-Werte allein durch die Fehler der Meßmethoden erklärt. Für die oxydativ abgebauten Produkte gilt das gleiche.

Auffallend ist es, daß die zweifellos etwas wechselnde Uneinheitlichkeit der Präparate keine merkliche zusätzliche Streuung in den K_m-Konstanten hervorruft. Das ist darauf zurückzuführen, daß die K_m-Konstanten von gut fraktionierten Produkten nur um etwa 3 bis 5% über den von vollständig einheitlichen Produkten liegen, so daß für die hierdurch verursachte Streuung nur ein sehr geringer Spielraum übrigbleibt[2]).

b) Unfraktionierte Nitrocellulosen.

Die K_m-Werte der unfraktionierten Präparate liegen, wie Tabelle 10 zeigt, um 50 bis 70% über denen der fraktionierten Präparate. Der Vergleich der K_m-Konstanten liefert eine Methode, die Uneinheitlichkeit von polymolekularen Produkten quantitativ zu bestimmen[2]).

Tabelle 10.
Bestimmung der K_m-Werte von unfraktionierten Nitrocellulosen.

Präparat	$\overline{M}$	$\overline{P}$	Z_η	$K_m \cdot 10^4$	U nach (10)
a) Homogen in Phosphorsäure abgebaut ($k_m = 7·75 \cdot 10^{-4}$)					
A	43 700	156	0·190	12·2	0·575
B	170 000	620	0·760	12·3	0·59
C	245 000	876	1·03	12·9	0·665
b) Heterogen in $KHSO_4$ abgebaut ($k_m = 8·1 \cdot 10^{-4}$)					
I	76 000	268	0·350	13·1	0·62
K	101 500	363	0·445	12·3	0·52
L	130 500	467	0·59	12·6	0·555
M	170 000	610	0·79	13·0	0·605
N	214 500	770	1·02	13·25	0·63
O	255 000	910	1·27	14·0	0·73
P	349 000	1250	1·60	12·8	0·58
c) Homogen oxydativ abgebaut ($k_m = 9·7 \cdot 10^{-4}$)					
R	209 000	750	1·24	16·5	0·70
S	273 000	980	1·61	16·4	0·69

[1]) H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29** (1941) 534.
[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155.

Definitionsgemäß ist die Uneinheitlichkeit U durch die Gleichung

$$U = \frac{P_\eta}{\overline{P}} - 1 \tag{9}$$

bestimmt[1]), worin P_η den viscosimetrischen Durchschnittswert des Polymerisationsgrades, $\overline{P}$ den mittleren (z. B. osmotisch bestimmten) Polymerisationsgrad bedeutet. Wie unmittelbar einzusehen, folgt aus (9)

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1\,, \tag{10}$$

worin sich K_m auf das zu untersuchende Produkt bezieht, während k_m die Konstante völlig einheitlicher Produkte der gleichen polymerhomologen Reihe ist.

Wir können daher auf Grund der in der 5. Spalte von Tabelle 10 angegebenen K_m-Konstanten U ausrechnen, wenn k_m bekannt ist. Daraus, daß, wie schon erwähnt, die K_m-Konstanten einer Fraktion um etwa 4% über derjenigen des völlig einheitlichen Produktes liegen, ergeben sich die k_m-Werte, die in den Überschriften von Tabelle 10 für die jeweiligen Reihen angegeben sind. Aus diesen errechnen sich die U-Werte der letzten Spalte.

Bei stärkerem Abbau sollte sich, wenn für die Molekulargewichtsverteilung die von KUHN[2]) angegebene Gleichung zutreffen würde, U dem Wert 1 nähern[3]). Dieses ist, wie man sieht, nicht der Fall, und es ist zunächst zu untersuchen, ob der Effekt etwa durch Meßfehler hervorgerufen wird. Da der durchschnittliche Fehler der K_m-Bestimmung $\pm 2{\cdot}5\%$ ist, ist der Fehler in $U+1$ etwa 3 bis 4% und in U dann höchstens $\pm 10\%$, was den gefundenen Effekt nicht erklären kann. Bei den Präparaten A und I ist möglicherweise eine geringe Diffusion bei der osmotischen Messung eingetreten. Jedoch liegt diese weit unter 1%, so daß die Abweichung höchstens zu einem Teil dadurch zustande gekommen sein kann.

Genaue Fraktionierversuche, über die in der anschließend veröffentlichten Arbeit berichtet wird, zeigen, daß sich die Verteilung bei zunehmendem Abbau nicht der durch die KUHNsche Gleichung dargestellten nähert, daß der Abbau also anders erfolgt, als bei der Aufstellung dieser Gleichung vorausgesetzt wurde.

---

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 43; **47** (1940) 155.
[2]) W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503.
[3]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155; **51** (1942) 127.

VI. Vergleich mit früheren Messungen.

Vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen sind an Nitrocellulosen in letzter Zeit mehrfach ausgeführt worden, und es sollen deren Ergebnisse im Zusammenhang mit denen dieser Arbeit kurz besprochen werden.

A. DOBRY[1]) bestimmte osmotisch das Molekulargewicht einer fraktionierten Nitrocellulose und maß deren Viscosität. Eine Auswertung dieser Messung[2]) ergab einen K_m-Wert von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ bei einem Molekulargewicht von 100000, was mit unseren Werten aus Tabelle 8 gut übereinstimmt.

An stark polymolekularen Nitrocellulosen wurden Messungen von STAUDINGER und SCHULZ[2]) sowie STAUDINGER und MOHR[3]) ausgeführt. Diese ergaben K_m-Werte, die zwischen 10·0 und $12{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$ lagen, bei Molekulargewichten zwischen 51000 und 443000. Die Streuung der Werte ist ohne weiteres verständlich, da die untersuchten Nitrocellulosen technische Produkte verschiedener Herkunft und Vorbehandlung waren. Leider ist es nicht möglich, die Uneinheitlichkeit dieser Produkte aus ihren K_m-Werten zu berechnen, da ihre k_m-Konstanten nicht bekannt sind, die je nach der möglicherweise vorgenommenen Säurebehandlung etwa zwischen 8 und $10 \cdot 10^{-4}$ liegen können. Auffallend ist jedoch, daß die K_m-Werte niedriger sind als die in Tabelle 10 dieser Arbeit zusammengestellten. Das mag daran liegen, daß bei der technischen Behandlung ein Teil der niederen Polymeren herausgelöst worden ist.

Kürzlich veröffentlichten MEYER und WOLFF[4]) Bestimmungen an einigen technischen Nitrocellulosen. Sie fanden dabei K_m-Werte von im Mittel $6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$, die nach allen unseren Erfahrungen zu niedrig sind[5]). Nun ist, abgesehen von der unkorrekten Auswertungsmethode dieser Verfasser[6]), anzunehmen, daß bei ihren Messungen Diffusion durch die Membran eingetreten war[7]). Wegen der in solchem Fall zu

---

[1]) A. DOBRY, J. Chim. physique **31** (1934) 568; **32** (1935) 50. [2]) H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. [3]) H. STAUDINGER und R. MOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2320. [4]) K. H. MEYER und E. WOLFF, Kolloid-Z. **89** (1939) 194. [5]) Messungen von STAUDINGER und ZAPF (unveröffentlicht) an den gleichen Produkten ergaben, daß deren K_m-Werte zwar relativ niedrig sind, jedoch noch beträchtlich über den von MEYER und WOLFF angegebenen Werten liegen. [6]) Vgl. Anm. 9, S. 12. [7]) Das geht aus den Bemerkungen von CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER (Helv. chim. Acta **20** (1939) 783) hervor, in denen sie angeben, daß in ihren Osmometern keine konstante Einstellung zu erzielen war.

niedrig gemessenen osmotischen Drucke wird dann das Molekulargewicht zu hoch und der K_m-Wert zu niedrig.

Die erste größere Meßreihe an Nitrocellulosen machten vor längerer Zeit BUCHNER und STEUTEL[1]). Eine Auswertung[2]) der Ergebnisse führte zu einem K_m-Wert von etwa $7 \cdot 10^{-4}$. Auch bei dieser Meßreihe, die mehr orientierenden Charakter hatte, dürfte Diffusion eingetreten sein, zumal es sich um zum Teil ziemlich niedermolekulare und sehr uneinheitliche technische Produkte handelte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie danken wir verbindlichst für ihre Unterstützung.

[1]) E. H. BUCHNER und H. E. STEUTEL, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **36** (1933) 671. [2]) H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1250.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität.

Über die Verteilung der Molekulargewichte in abgebauten Cellulosen und ein periodisches Aufbauprinzip im Cellulosemolekül[1]).

Von

G. V. Schulz und **E. Husemann.**

(Experimentell mitbearbeitet von **H. J. Löhmann.**)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 42.)

Fraktionierversuche sowie die Bestimmung der Uneinheitlichkeit durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen an nativer und hydrolytisch abgebauter Cellulose führen zu dem Ergebnis, daß das native Cellulosemolekül einen regelmäßigen Aufbau mit langen Perioden besitzt. Die Cellulose aus Baumwolle hat einen einheitlichen Polymerisationsgrad von 3100 ± 100. In regelmäßigen Abständen sind darin fünf Bindungen eingebaut, deren hydrolytische Spaltungsgeschwindigkeit etwa 10^3mal höher ist als die der übrigen β-glukosidischen Bindungen. Durch diese rascher spaltenden Bindungen wird das Cellulosemolekül in sechs gleich große Abschnitte vom Polymerisationsgrad 510 ± 20 unterteilt. Reaktionskinetische Messungen zeigen, daß innerhalb dieser Perioden keine rascher spaltenden Sonderbindungen vorkommen.

Es läßt sich sehr wahrscheinlich machen, daß die Sonderbindungen durch in die Kette eingebaute Xylosereste zustande kommen. Diese entstehen möglicherweise durch Decarboxylierung von Glucuronsäureresten.

Die Frage der Entstehung der Cellulose in der Pflanzenzelle wird erörtert. — Der langperiodische Bau der Cellulosemoleküle ermöglicht zwei verschiedene Typen gittermäßiger Anordnung, welche als Grundgitter und Langperiodengitter unterschieden werden. Viele Erscheinungen deuten darauf hin, daß die native Cellulose in Form des Langperiodengitters angeordnet ist, daß dieses jedoch beim Auflösen und Wiederumfällen der Cellulose verlorengeht. Unterschiede in der Löslichkeit sowie im Verhalten gegen Abbauvorgänge bei natürlichen und synthetischen Fasern werden mit diesen beiden Strukturtypen in Zusammenhang gebracht.

---

[1]) Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen III. Abbaukinetik II: G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 1. — Gleichzeitig **294**. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 79. Mitteilung über Cellulose; 293. Mitteilung vorstehend.

I. Einleitung.

Es ist schon lange bekannt, daß die durch Abbau aus dem nativen Ausgangsprodukt erhaltenen Cellulosen Gemische Polymerhomologer sind[1]). Diese als Polymolekularität[2]) bezeichnete Eigenschaft ist von großem Einfluß auf sämtliche anderen Eigenschaften der Cellulose und ihrer Derivate, wie Viscosität, Löslichkeit, technische Eignung usw., so daß die Notwendigkeit besteht, über sie quantitativ Aufschluß zu erhalten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher zunächst, die Molekulargewichtsverteilung in Cellulosen zu bestimmen, die durch verschiedenartigen Abbau (hydrolytisch und oxydativ, homogen und heterogen) hergestellt waren. Rechnungen, die unter der Voraussetzung gleicher Bindungsfestigkeit aller Grundmoleküle im Makromolekül der Cellulose angestellt waren, ließen das Auftreten bestimmter Verteilungsfunktionen in abgebauten Cellulosen erwarten[3]), deren Zutreffen durch quantitativ angestellte Fraktionierversuche nachgeprüft werden sollte.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, in welcher Weise die Molekulargewichte in der nativen Cellulose verteilt sind. Nachdem SVEDBERG nachgewiesen hatte, daß die Proteine vielfach molekular einheitlich sind, wurde dieses auch für Polysaccharide und besonders die Cellulose vermutet[4]). Die Wahrscheinlichkeit hierfür erhöhte sich, als nachgewiesen worden war, daß das Xylan, ein nativ mit dem Polymerisationsgrad 160 vorkommendes Polysaccharid, molekular einheitlich ist[5]).

Für die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung in der nativen Cellulose stehen zwei Wege zur Verfügung: einmal die Fraktionierung dieser selbst; ferner die Ermittlung der Verteilungen in nicht zu stark abgebauten Cellulosen, aus denen man auf die Verteilung im Ausgangsprodukt bzw. dessen Einheitlichkeit Rückschlüsse ziehen kann (Extrapolationsmethode[6])). Bei dem hohen Polymerisationsgrad der nativen Cellulose (wir benutzten Baumwollcellulose, deren Polymerisationsgrad etwa 3000 ist[7])), ist deren Fraktionierung

---

[1]) H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2331. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer 1932. [2]) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102. [3]) G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II. [4]) H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132. [5]) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13; Tabelle 24. [6]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (19362) 7. Abbaukinetik II. [7]) H. STAUDINGER und A. W. SOHN, J. prakt. Chem. **155** (1940) 178.

eine nicht ganz leichte Aufgabe, so daß die Sicherheit der Schlußfolgerungen durch parallele Verwendung beider Methoden wesentlich erhöht wird. Sie führten, wie gezeigt werden wird, zu dem Ergebnis, daß das Ausgangsprodukt eine sehr einheitliche Cellulose vom Polymerisationsgrad 3100 ± 100 ist.

Weiter ergab sich jedoch aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen, daß bei stärkerem Abbau beträchtliche Abweichungen der experimentell bestimmten von den berechneten Verteilungen auftreten. Die Abbauprodukte mit Polymerisationsgraden unter 1000 sind wesentlich einheitlicher als auf Grund der Annahme gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen erwartet werden müßte. Dieses Versuchsergebnis zwingt zu dem Schluß, daß das Cellulosemolekül in regelmäßigen Abständen Bindungen enthält, welche eine höhere Abbaukonstante besitzen als die Masse der übrigen Bindungen, so daß das Molekül bei deren alleiniger Aufspaltung in kleinere Bruchstücke von einheitlicher Länge zerfallen würde.

Zum besseren Verständnis des folgenden sei kurz auf den gegenwärtigen Stand des Problems der Bindungsart der Glucosereste im Cellulosemolekül eingegangen. Durch die Arbeiten von Willstätter, Zechmeister, Haworth und Freudenberg wurde nachgewiesen, daß die β-glucosidische Bindung das hauptsächlichste Verknüpfungsprinzip im Cellulosemolekül ist. Andererseits zeigten Staudinger und Mitarbeiter[1]), daß das Cellulosemolekül eine sehr lange, hauptvalenzmäßig verknüpfte Kette von Glucoseresten ist, deren Polymerisationsgrad in den Fasercellulosen etwa 3000 ist. Für die Eigenschaften eines solchen Moleküls ist es natürlich von großer Bedeutung, wenn es vereinzelte abweichende Bindungen enthält, jedoch stößt es auf große Schwierigkeiten, diese auf dem Wege einer chemischen Analyse zu finden. Freudenberg[2]) mit theoretischer Mitarbeit von W. Kuhn[3]) untersuchten diese Frage daher auf reaktionskinetischem Wege, indem sie die Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose maßen. Die Methode beruht darauf, daß die Hydrolysegeschwindigkeit einen zeitlichen Gang aufweisen müßte, wenn Bindungen verschiedener Spaltbarkeit im Cellulosemolekül vorlägen. Das Ergebnis ihrer Untersuchung war,

---

[1]) H. Staudinger, Buch; H. Staudinger und H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 84. H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219. [2]) K. Freudenberg und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510. [3]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503.

daß (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) mindestens 95% aller Bindungen β-glucosidischer Natur sind.

Nach diesem Versuchsergebnis bleibt die Frage nach den restlichen Bindungen bestehen, eine Frage von erheblicher Bedeutung, wenn man bedenkt, daß es sich in einem Makromolekül vom Polymerisationsgrad 3000 um etwa 100 bis 150 einzelne Bindungen handelt. Da die Genauigkeit der von FREUDENBERG angewandten Methode (Bestimmung der bei der Hydrolyse neu auftretenden Endgruppen) nicht wesentlich gesteigert werden konnte, untersuchte A. AF EKENSTAMM[1]) die Kinetik des Abbaus durch zeitliche Verfolgung des Polymerisationsgrades. Einige Mängel, die der EKENSTAMMschen Methode noch anhafteten, wurden kürzlich durch entsprechende Abänderung derselben behoben[2]). Als Ergebnis dieser neuen Messungen kann festgestellt werden, daß höchstens 0·2% aller Bindungen im Cellulosemolekül (aus Baumwolle) rascher spalten können als die übrigen β-glucosidischen. Es handelt sich so um etwa fünf bis sechs Bindungen, die möglicherweise abweichend sind.

Indessen kann man durch kinetische Messungen nur feststellen, ob überhaupt rascher spaltende Bindungen im Cellulosemolekül vorhanden sind. Die Frage, wieviel von diesen vorliegen, läßt sich nur ungenau ermitteln, da man aus den Messungen zwei Größen ausrechnen muß, nämlich die Zahl der Bindungen und die Geschwindigkeitskonstante ihrer Spaltung. Ferner kann man aus reaktionskinetischen Messungen allein nichts darüber erfahren, in welcher Weise die rascher spaltenden Bindungen in der Kette angeordnet sind, insbesondere ob diese Anordnung regelmäßig oder unregelmäßig ist.

Über diese Frage erhält man Aufschluß durch Bestimmung der Kettenlängenverteilung in Abbauprodukten des betreffenden Stoffes. Findet man insbesondere Versuchsbedingungen, bei denen sich die Abbaukonstanten der beiden Bindungen hinreichend stark unterscheiden (der Unterschied muß mehrere Größenordnungen betragen), dann kann es gelingen, den Stoff so zu zerlegen, daß nur die Sonderbindungen aufgespalten werden. Die Verteilung der Molekulargewichte in einem so gewonnenen Abbauprodukt gäbe dann unmittelbar Aufschluß über die Verteilung der „schwachen" Bindungen im intakten

[1]) A. AF EKENSTAMM, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 549. Über Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. [2]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238. Vgl. auch Abschnitt VI der vorliegenden Arbeit.

Molekül. Ist der Unterschied der Spaltungsgeschwindigkeit der beiden Bindungen weniger groß, dann treten verhältnismäßig komplizierte Verteilungen auf, aus denen man aber auch die Anzahl und die Anordnung der Bindungen ermitteln kann. Das Problem ist vom reaktionskinetischen Standpunkt aus gelöst, wenn Anzahl, Anordnung und Spaltungskonstanten der Sondergruppen bestimmt sind, was am sichersten durch parallele Messung der Abbaukinetik und der Molekulargewichtsverteilung in den Abbauprodukten geschieht. Das ist das Ziel der vorliegenden sowie weiterer Arbeiten.

In der unmittelbar anschließend erscheinenden Arbeit sind die theoretischen Grundlagen für die Auswertung der Verteilungen gegeben. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Methodik (Abschn. II) und das Ausgangsprodukt (Abschn. III) beschrieben. Die Verteilungen werden nach zwei unabhängigen Methoden ermittelt: Durch Bestimmung der Uneinheitlichkeit mit Hilfe vergleichender osmotischer und viscosimetrischer Messungen (Abschn. IV) und durch Fraktionierung (Abschn. V). Im Abschnitt VI werden die Ergebnisse dieser Versuche mit früher ausgeführten reaktionskinetischen Messungen verglichen. Im Abschnitt VII werden die Sonderbindungen chemisch charakterisiert, und schließlich wird in den Abschnitten VIII und IX auf einige morphologische Fragen sowie das Problem der Entstehung der Cellulose in der Pflanze eingegangen.

II. Methodisches.

In vorliegender Arbeit wird hauptsächlich der hydrolytische Abbau von Cellulose untersucht. Dieser fand einerseits homogen in 14 mol. Phosphorsäure, andererseits heterogen (d. h. ohne Auflösung) in 0·5 mol. Natriumbisulfatlösung statt. Die Verteilungen, welche hierbei auftreten, sind, wie sich zeigte, in beiden Fällen gleich, wenn natürlich auch die Spaltungsgeschwindigkeit verschieden ist. Genauere Angaben über diese Versuche sind in einer vorangegangenen Arbeit [1]) gemacht worden.

Da die Cellulose selbst weder osmotisch gemessen noch gut fraktioniert werden kann, wurden alle Präparate vor ihrer weiteren Untersuchung nitriert. Hierbei tritt keine Veränderung des Polymerisationsgrades ein [2]), so daß die an den Cellulosenitraten erhaltenen Ergebnisse

[1]) E. Husemann und G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 1.
[2]) H. Staudinger und R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 2296.

auch unmittelbar Gültigkeit für die Cellulose selbst besitzen. Es wurde selbstverständlich peinlich darauf geachtet, daß weder beim Abbau noch bei der Nitrierung irgendwelche Anteile der Substanz verloren gingen.

Über die Methodik der Bestimmung der Uneinheitlichkeit durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen ist in der vorangegangenen Arbeit[1]) ausführlich berichtet worden.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch Fraktionierung ist in früheren Arbeiten ausgearbeitet worden[2]). Die genauen Grundlagen sind in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung[3]) noch einmal zusammenfassend diskutiert worden. Bezüglich Art der Auswertung, Bezeichnungsweise und Genauigkeit der Methode sei daher auf diese Arbeit verwiesen. Die Auswertung der höchstmolekularen Fraktion bei der Aufstellung der integralen Verteilungsfunktion ist in der korrigierten Weise vorgenommen worden, die auf S. 180 der erwähnten Arbeit beschrieben ist. Zur Beurteilung der Genauigkeit der nachfolgend mitgeteilten Fraktionierversuche sei noch auf den früher gegebenen Nachweis hingewiesen, daß die relative Trennbarkeit polymolekularer Gemische bei steigendem Molekulargewicht nicht abnimmt, wenn man die Bedingungen entsprechend wählt[4]) (gute Temperaturkonstanz, ausreichende Verdünnung).

Cellulosenitrate sind auf Grund ihrer Löslichkeitsverhältnisse besonders gut trennbar. Bezeichnen wir mit ϑ das Trennungsverhältnis, d. h. das Mengenverhältnis eines bestimmten Polymerisationsgrades in den beiden bei der Fällung auftretenden Phasen, so ist die Trennbarkeit durch die Verschiebung des Trennungsverhältnisses mit wachsendem Polymerisationsgrad gegeben. Für die relative Trennbarkeit gilt

$$\frac{d\,\vartheta}{d \ln P} = \ln \varphi,$$

wobei

$$\varphi = \lambda v_2 / v_1$$

ist. Hierin ist v_2/v_1 das Volumverhältnis der Lösungsphase und der ausgefällten Phase; λ ist ein Faktor, der im allgemeinen zwischen 1 und 100 liegt. Für Nitrocellulosen ist $\lambda \approx 100$[5]), so daß $\varphi \approx 10^4$ ist. Wie in einer früheren Arbeit[6]) gezeigt wurde, ist bei einem derart großen Wert von φ die Trennbarkeit so gut, daß die

[1]) E. Husemann und G. V. Schulz, voranstehend. [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27; **46** (1940) 137. G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47. G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 105. G. V Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. **155** (1940) 115. [3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155. [4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 137. [5]) G. V. Schulz und Br. Jirgensons, loc. cit., S. 125. [6]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155.

Verteilungskurve auch bei einem verhältnismäßig wenig uneinheitlichen Stoff ohne wesentlichen Fehler aus Fraktionierversuchen ermittelt werden kann.

Wichtig für einen guten Erfolg der Fraktionierung ist es, daß die Ausfällung in Form einer flüssigen Phase geschieht. Die Ausfällung geschah durch Zugabe von Wasser zu Lösungen in Aceton. Die Konzentration der Ausgangslösung war weniger als 1%. Die höchstmolekularen Nitrocellulosen wurden aus 0·1 bis 0·2%igen Lösungen abgeschieden. Unter diesen Bedingungen ist auch beim Polymerisationsgrad 3000 die ausgefällte Phase so reich an Lösungsmittel, daß sie weniger viscos als Glycerin ist. — Die ersten drei Fraktionen wurden in der früher beschriebenen Weise[1]) je zweimal gefällt.

Bemerkenswert ist es, daß sich die Acetate und die Nitrate hinsichtlich ihres Fällungsverhaltens sehr stark unterscheiden. Wie wir früher festgestellt hatten, fallen Triacetate auch bei sehr vorsichtiger Zugabe von Fällungsmittel meist in der Form aus, daß das gefällte Produkt die ganze Lösung durchzieht und diese zu einer Gallerte macht. Nach dem Abzentrifugieren zeigt es sich jedoch, daß der Niederschlag nur sehr wenig Lösungsmittel enthält. Außerdem treten starke Verzögerungserscheinungen auf, die die richtige Dosierung des Fällungsmittels sehr erschweren. In Tabelle 1 sind die Fraktionierungen eines Acetates und eines Nitrates von ungefähr gleichem Molekulargewicht und gleicher Molekulargewichtsverteilung einander gegenübergestellt. Obgleich die Anzahl der Fraktionen beim Triacetat größer ist und ferner einzelne Fraktionen bis zu dreimal ausgefällt und wieder aufgelöst wurden[2]), ist der Erfolg, wie Tabelle 1 zeigt, sehr viel geringer als beim Nitrat.

Tabelle 1a. Fraktionierung eines Triacetates ($\bar{P}=585$).

Fraktion	%	$\bar{P}$
1	1·6	225
2	11·2	360
3	19·7	430
4	18·6	455
5	4·4	483
6	5·3	643
7	39·2	710

Tabelle 1b. Fraktionierung eines Nitrates ($\bar{P}=620$).

Fraktion	%	$\bar{P}$
1	10·3	225
2	31·5	570
3	18·5	835
4	16·2	1180
5	23·5	1290

[1]) Vgl. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. [2]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238.

Die Methodik der im Abschnitt VI besprochenen reaktionskinetischen Messungen ist in einer früheren Arbeit beschrieben worden[1]).

III. Das Ausgangsprodukt.

Die ägyptische Baumwolle[2]), welche dieser Untersuchung zugrunde gelegt wurde, sowie ihre Vorbehandlung ist in der vorangegangenen Arbeit[3]) beschrieben worden. Die zur Molekulargewichtsbestimmung nötigen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Polymerisationsgrad $\overline{P}$ berechnet sich aus der Viscositätszahl Z_η nach der STAUDINGERschen Gleichung.

$$P = Z_\eta / K_m. \quad (1)$$

Da sich aus der Fraktionierung ergibt, daß das Produkt sehr einheitlich ist, kann man zur Auswertung den für Fraktionen gültigen K_m-Wert benutzen. Für das Nitrat ist dann die K_m-Konstante zu nehmen, die an oxydativ abgebauten Nitrocellulosen bestimmt wurde. Durch Säureeinwirkung wird der K_m-Wert erniedrigt.

Tabelle 2. Molekulargewicht des Ausgangsproduktes.

	Cellulose in SCHWEIZER-Lösung	Nitrocellulose in Aceton
Z_η	1·35	2·60
K_m	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$10{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$
$\overline{P}$ nach (1)	2700	2550
$\overline{M}$	437000	755000

Eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung wurde nicht ausgeführt, da hierbei zu große experimentelle Schwierigkeiten auftreten. Wegen der außerordentlich hohen Viscosität, welche die Lösungen eines derart hochmolekularen Produktes haben, lassen sich nicht so konzentrierte Lösungen herstellen, wie es nötig wäre, um ausreichende Steighöhen zu erzielen. Wegen der guten Konstanz der K_m-Werte in polymerhomologen Reihen von Nitrocellulosen (bis $\overline{M} = 371000$), welche in der vorangegangenen Arbeit untersucht wurden, bestehen jedoch keine Bedenken gegen die Anwendung von Gleichung (1) bis zum Molekulargewicht 755000.

[1]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit. [2]) Die Baumwolle wurde uns freundlicherweise von Herrn Direktor Jeanmaire (Kollnauer Baumwollspinnerei und Weberei) zur Verfügung gestellt. [3]) E. HUSEMANN und G. V. SCHULZ, voranstehende Arbeit.

Tabelle 3. Fraktionierung des Cellulosenitrates aus Baumwolle.

Fraktion	%	Z_η	P
1	1·0	0·48	470
2	17·0	1·24	1200
3	30·0	3·00	2940
4	35·9	3·20	3140
5	14·5	3·30	3200

Die Nitrocellulose wurde in der beschriebenen Weise fraktioniert (vgl. Abschn. II). In Tabelle 3 ist das Ergebnis dargestellt. Zwar fällt zeitlich zuerst die höchstmolekulare Fraktion aus; die Numerierung beginnt jedoch mit der niedersten Fraktion, weil dieses für die Aufstellung der Verteilungsfunktionen günstiger ist.

Es zeigt sich, daß die obersten drei Fraktionen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Polymerisationsgrade besitzen, die um etwa 20% über dem des Ausgangsproduktes liegen. Die beiden ersten Fraktionen mit niederen Molekulargewichten enthalten etwa 20% der Masse. Die einfachste Deutung dieses Befundes ist die, daß das native Ausgangsprodukt einen einheitlichen Polymerisationsgrad von 3100 ± 100 hatte und daß ein geringer Anteil davon schon in der Pflanze oder bei der späteren Behandlung oxydativ abgebaut wurde.

Die Einheitlichkeit des Molekulargewichtes der nativen Cellulose wird durch das Ergebnis der nachfolgend beschriebenen Versuche weiter gestützt.

IV. Bestimmung der Uneinheitlichkeit aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, gewinnt man durch Vergleich von osmotischen und viscosimetrischen Bestimmungen ein quantitatives Maß der Uneinheitlichkeit[1]). Bezeichnet P den mittleren Polymerisationsgrad, wie man ihn aus osmotischen Messungen erhält, und P_η den Durchschnittspolymerisationsgrad, wie er aus viscosimetrischen Messungen nach (1) mit Hilfe der für einheitliche Produkte geltenden K_m-Konstante zu erhalten ist, so gilt für die Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{P_\eta}{P} - 1. \tag{2}$$

Praktisch geht man so vor, daß man durch osmotische Messungen P und durch viscosimetrische Messungen Z_η bestimmt. Aus (1)

[1]) Vgl. besonders G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155.

ergibt sich dann ein K_m-Wert, der um so höher ist, je uneinheitlicher der Stoff ist. Hat man sich durch entsprechende Messungen an scharf fraktionierten Produkten die k_m-Konstante für einheitliche Vertreter der betreffenden polymerhomologen Reihe (bezeichnet durch kleines k) beschafft, so kann man an Stelle von (2) die Gleichung

$$U = \frac{K_m}{k_m} - 1 \tag{3}$$

verwenden. Für die hier untersuchten Nitrocellulosen wurde k_m in der vorangegangenen Arbeit bestimmt. Die Werte sind in den Teilüberschriften der Tabelle 4 mit angegeben.

In Tabelle 4 sind eine Reihe von derartigen Messungen an hydrolytisch abgebauten Cellulosen zusammengestellt. Der Abbaugrad β ergibt sich aus

$$\beta = P_0/P, \tag{4}$$

worin P_0 den Polymerisationsgrad des Ausgangsproduktes, also in diesem Fall 3100 bedeutet.

Tabelle 4.

Uneinheitlichkeit aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen.

Präparat	Z_η	$\overline{P}$ (osmot.)	β	K_m nach (1)	U nach (3)
Homogen in H_3PO_4 abgebaut; $k_m = 7{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$.					
A	0·190	156	19·7	12·2	0·575
B	0·76	620	5·00	12·3	0·59
C	1·03	876	3·53	12·9	0·665
Heterogen in $KHSO_4$ abgebaut; $k_m = 8{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$.					
I	0·350	268	11·6	13·1	0·615
K	0·445	363	8·55	12·3	0·52
L	0·59	467	6·64	12·6	0·555
M	0·79	610	5·08	13·0	0·605
N	1·02	770	4·03	13·25	0·63
O	1·27	910	3·41	14·0	0·73
P	1·60	1250	2·48	12·8	0·58

Es zeigt sich, daß U bei wachsendem Abbau durch ein Maximum und Minimum läuft. Das kommt deutlich in Abb. 1 zum Ausdruck, in der die Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad graphisch dargestellt ist.

In einer früheren Arbeit wurde berechnet, in welcher Weise die Uneinheitlichkeit eines aus Kettenmolekülen aufgebauten Stoffes bei wachsendem Abbau zunehmen muß, wenn folgende beiden Voraussetzungen vorliegen:

1. Der Ausgangsstoff ist von einheitlicher Kettenlänge;
2. Die Geschwindigkeitskonstante der Aufspaltung ist für sämtliche Bindungen gleich.

Unter diesen Voraussetzungen gilt

$$U = \frac{2\beta}{(\beta - 1)^2}\left(e^{1-\beta} + \beta - 1\right) - 1\,. \qquad (5)$$

Die nach (5) zu erwartende Beziehung zwischen U und β ist als gestrichelte Linie in Abb. 1 eingezeichnet.

Nun zeigt es sich, daß die tatsächlich auftretenden Werte von U in ausgeprägter Weise von dieser erwarteten Funktion abweichen. Die Differenz zwischen Rechnung und Experiment liegt weit außerhalb der Fehlergrenze, für die sich aus den Messungen der vorangegangenen

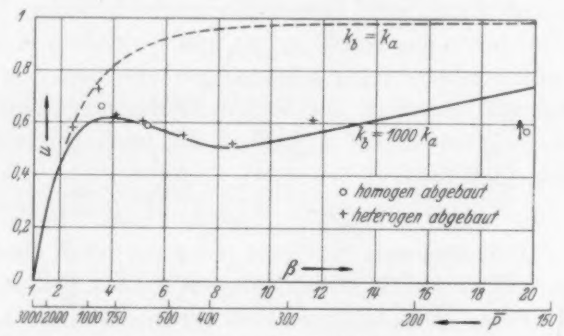


Abb. 1. Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad β
– – – – nach Gleichung (5) berechnet, ——— gefunden nach Gleichung (6).

Arbeit höchstens $\pm 10\%$ ergab. Hieraus ist zu schließen, daß mindestens eine der beiden obigen Voraussetzungen für die Cellulose nicht zutrifft. Aus den Versuchen des Abschnittes III ergab sich, daß Voraussetzung (1) weitgehend gültig ist, die Abweichung muß also durch Nichtzutreffen der zweiten Voraussetzung bedingt sein.

Demnach ist also anzunehmen, daß im Cellulosemolekül rascher spaltende Bindungen vorhanden sind, und daß diese regelmäßig über die Kette verteilt sind. Wäre die Verteilung unregelmäßig, so würde zwar die Abbaugeschwindigkeit von den „schnelleren“ Bindungen beeinflußt werden (was sich reaktionskinetisch bemerkbar machen würde), jedoch bliebe die Molekulargewichtsverteilung in abgebauten Produkten von ihnen unberührt.

In der anschließend veröffentlichten Arbeit ist die Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit vom Abbaugrad unter der Voraussetzung

berechnet worden, daß von einheitlichen Kettenmolekülen ausgegangen wird, in denen sich in gleichmäßigen Abständen rascher spaltende Bindungen befinden. Hierbei ergab sich

$$U = \frac{2\beta}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ \mathfrak{m}_N \left[1 - \frac{1-(1-\alpha_a)^{NP_s}}{\alpha_a N P_s} \right] \right\} - 1, \tag{6a}$$

wobei

$$\mathfrak{m}_N = N\alpha_b^2 (1-\alpha_a)^{N-1} \left(1 + \frac{2}{\alpha_b N_0} - \frac{N+1}{N_0}\right) \tag{6b}$$

ist. N_0 ist die Anzahl der Abschnitte, in die das Kettenmolekül durch die Lockerstellen unterteilt wird. P_s ist der Polymerisationsgrad dieser Abschnitte, so daß

$$P_0 = N_0 P_s \tag{7}$$

ist. Ferner sind α_a bzw. α_b die Bruchteile der aufgespaltenen a-Bindungen (normale Bindungen) bzw. b-Bindungen (lockerere Bindungen). Die zusammengehörigen Werte α_a, α_b und β ergeben sich mit Hilfe einfacher reaktionskinetischer Gleichungen aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Bindungen k_a und k_b.

Die ausgezogene Kurve in Abb. 1 ist nach (6) mit folgenden Zahlenwerten berechnet:

$$P_0 = 3000; \quad P_s = 500; \quad N_0 = 6; \quad k_b/k_a = 10^{-3}.$$

Man sieht, daß die gemessenen Werte recht gut durch diese Kurve erfaßt werden. Ob die kleine Abweichung bei $\beta = 3{\cdot}5$ reell ist, muß noch untersucht werden. Der niedrige Wert bei $\beta = 19{\cdot}7$ ist hauptsächlich dadurch bedingt, daß die osmotische Messung wegen Diffusion ein etwas zu hohes Molekulargewicht geliefert hat[1]). Bemerkenswert ist, daß der homogene Abbau zum gleichen Ergebnis wie der heterogene führt.

Als wahrscheinlichste Werte für die Konstanten der hier untersuchten Cellulose ergeben sich die folgenden:

$$P_0 = 3100 \pm 100; \quad P_s = 500 \pm 50; \quad N_0 = 6; \quad k_b/k_a = 10^{-3} \pm 10^{-4}.$$

Durch die im nächsten Abschnitt geschilderten Fraktionierversuche können diese Werte bestätigt und zum Teil noch präzisiert werden.

V. Fraktionierversuche.

An einem Teil der im vorigen Abschnitt besprochenen Präparate wurden quantitative Fraktionierungen durchgeführt. In Tabelle 5 ist das Ergebnis für die in Phosphorsäure abgebauten Präparate dargestellt. Die sich aus den Fraktionen unmittelbar ergebende integrale Verteilungsfunktion (Spalte 3 der Tabellen) ist als Kurve I in den

---

[1]) Vgl. die voranstehende Arbeit.

Abb. 2A bis D aufgetragen. Durch graphische Differentiation dieser Kurven findet man die Massenverteilung. Diese gibt an, wieviel Gramm von dem auf der Ordinate aufgetragenen Polymerisationsgrad in 1 Gramm des polymolekularen Stoffes enthalten ist (rechter Maßstab).

Tabelle 5. Fraktionierung der in Phosphorsäure abgebauten Präparate.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^2$	Z_η	$\bar{P}$
		Präparat D; $\bar{P} = 1050$.		
1	1·95	0·97	nicht meßbar[1])	
2	9·50	6·7	0·625	780
3	20·9	21·9	0·81	1005
4	45·6	55·15	1·235	1530
5	22·05	77·95	1·98	2460
		Präparat B; $\bar{P} = 620$.		
		1. Fraktionierung:		
1	10·3	5·15	0·180	225
2	31·5	27·05	0·46	570
3	18·5	51·05	0·67	835
4	16·2	68·4	0·95	1180
5	23·5	76·5	1·04	1290
		2. Fraktionierung:		
1	2·3	1·15	nicht meßbar[1])	
2	16·0	10·3	0·435	540
3	32·9	34·75	0·55	685
4	14·6	48·5	0·84	1045
5	6·8	59·2	0·845	1050
6	14·5	69·85	0·855	1062
7	12·9	87·1	1·17	1475
		Präparat A; $\bar{P} = 156$.		
1	1·7	0·85	0·042	55
2	10·0	6·7	0·047	58·5
3	6·6	15·0	0·079	98
4	17·2	26·9	0·116	144
5	18·1	44·55	0·168	208
6	31·1	69·2	0·224	278
7	7·0	88·2	0·316	394
8	8·3	91·7	0·427	570
		Präparat 40/50; $\bar{P} = 45$.		
1	0·8	0·4	nicht meßbar[1])	
2	8·2	4·9	0·0161	20
3	17·4	17·7	0·0235	29
4	27·2	40·1	0·370	46
5	18·2	62·7	0·063	78
6	21·2	82·4	0·130	161
7	7·0	93·0	0·205	255

[1]) Die Fraktion war teilweise unlöslich.

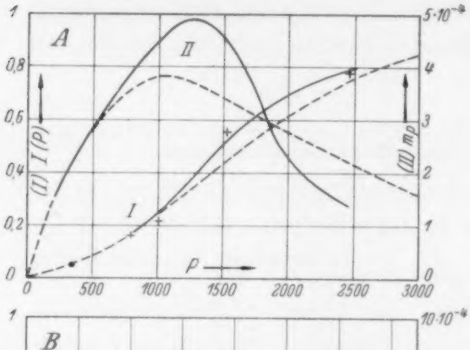
Als gestrichelte Linien sind die Verteilungskurven eingetragen, welche man bei gleichem Abbaugrad erhalten würde, wenn alle Bindungen im Cellulosemolekül gleich schnell spalten würden. Es würde dann gemäß den früher durchgeführten Rechnungen

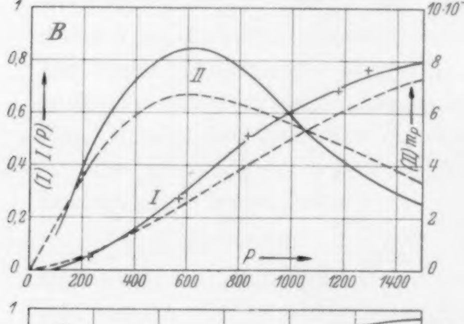
$$m_P = P\left(\frac{\beta - 1}{P_0}\right)^2 e^{-P(\beta - 1)/P_0} \left(1 + \frac{2}{\beta - 1} - \frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

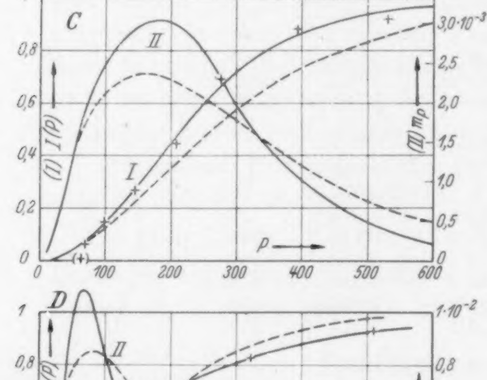
und

$$I(P) = 1 - e^{-P(\beta - 1)/P_0} \left[1 - (\beta - 1)\left(\frac{P^2}{P_0^2} - \frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (9)$$

sein. Es zeigt sich wieder, daß bei den Präparaten mit mittlerem Abbaugrad (*A* bis *C*) charakteristische Abweichungen von den so berechneten Kurven auftreten. Die Verteilungen sind beträchtlich einheitlicher als es den Gleichungen (8) und (9) entspricht, indem die mittleren Polymerisationsgrade zu häufig und die extremen Polymerisationsgrade zu schwach vertreten sind. Die Abweichung liegt also im gleichen Sinne wie bei der im vorigen Abschnitt behandelten Uneinheitlichkeit.







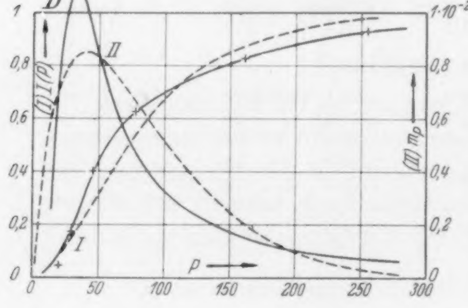


Abb. 2. Verteilungskurven der homogen in Phosphorsäure abgebauten Cellulosen.
——— experimentelle Kurven,
– – – nach (8) bzw. (9) berechnet.
I: integrale Verteilungsfunktion;
II: Massenverteilungsfunktion.

Von den heterogen abgebauten Präparaten wurden zwei fraktioniert. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 zusammengestellt und in Abb. 3 graphisch aufgetragen. Die Kurven wurden so gelegt, daß die Streuung der Punkte weitgehend ausgeglichen wurde. Man sieht wieder, daß ähnliche Abweichungen wie bei den Phosphorsäurepräparaten auftreten.

Tabelle 6. Fraktionierung der in Kaliumbisulfat (heterogen) abgebauten Präparate.

Fraktion	%	$I(P) \cdot 10^2$	Z_η	$\overline{P}$
Präparat M; $\overline{P} = 610$.				
1	5·35	2·7	0·130	155
2	6·15	8·4	0·259	351
3	39·5	31·3	0·592	705
4	24·0	63·0	0·97	1150
5	25·0	75·0	1·18	1400
Präparat I; $\overline{P} = 268$.				
1	3·3	1·65	0·065	75
2	16·3	11·5	0·143	170
3	18·6	28·9	0·230	273
4	24·7	50·5	0·387	460
5	20·6	73·2	0·438	520
6	16·5	83·5	0·580	690

In der anschließend veröffentlichten Arbeit sind zwei Verteilungen unter der Annahme regelmäßig verteilter schwächerer Bindungen für die Abbaugrade 4·47 und 9·4 durchgerechnet und in den Abb. 4 und 5 jener Arbeit graphisch dargestellt worden. Der Abbaugrad entspricht ziemlich genau den Präparaten B (bzw. M) und I. Ein Vergleich der integralen Verteilungskurven zeigt, daß die Abweichung zwischen der experimentell ermittelten und der nach (9) berechneten Funktion in Richtung und Betrag recht genau der Abweichung entspricht, welche

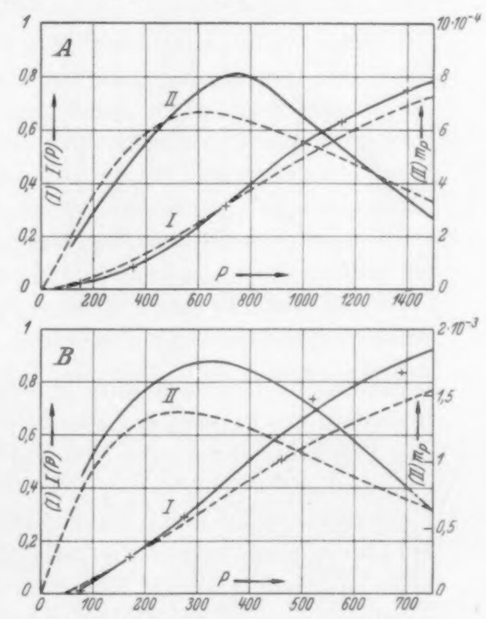


Abb. 3. Verteilungskurven der mit Kaliumbisulfat heterogen abgebauten Cellulosen (Bezeichnung wie in Abb. 2).

die in der nachfolgenden Arbeit nebeneinandergestellten Integralkurven aufweisen. Diese wurden einerseits für gleiche Spaltbarkeit aller Bindungen, andererseits für das Vorliegen regelmäßig angeordneter schwächerer Bindungen berechnet.

Würde man die hier behandelten Präparate in eine sehr große Anzahl von Fraktionen zerlegen, so müßte die daraus gewonnene Integralfunktion den sehr unregelmäßigen Verlauf nehmen, der in den Abb. 4B und 5B der nachfolgenden Arbeit mit ausgezogenen Linien dargestellt ist. Die Durchführung derartiger Versuche wäre jedoch außerordentlich zeitraubend, so daß vorläufig davon abgesehen wurde. Aussichtsreich erscheint es jedoch, die Fraktionierungen derart durchzuführen, daß man einzelne besonders ausgeprägte Stufen findet. Diese würden es dann erlauben, die Abstände der Lockerstellen mit größerer Schärfe zu ermitteln, als es mit Hilfe der im vorigen Abschnitt dargestellten U-Kurve möglich ist.

Nun ist auf Grund der Rechnungen der nachfolgenden Arbeit zu erwarten, daß bei einem Abbaugrad von $\beta = 5$ die Bruchstücke aus zwei Abschnitten ($P \approx 1000$), und bei einem Abbaugrad von $\beta = 9$ bis 10 die Bruchstücke aus einem Abschnitt ($P \approx 500$) in großer Menge auftreten. Es wurde daraufhin das Präparat B noch einmal fraktioniert, wobei besonders am Anfang die Fraktionen sehr eng gelegt wurden. Wie Tabelle 5 zeigt, ist unter diesen Umständen eine Anhäufung der Polymerisationsgrade um etwa 1050 herum festzustellen. Demnach wäre $P_s = 525$. Andererseits zeigt die Fraktionierung des Präparates I eine ausgesprochene Unstetigkeit zwischen den Polymerisationsgraden 460 und 520. Genaue Nachmessungen der entsprechenden Mengen und Polymerisationsgrade ergaben, daß diese Unstetigkeit nicht durch Versuchsfehler bedingt ist. Es wurde daher in Abb. 4 noch einmal die integrale Verteilungsfunktion mit sehr enger Anpassung an die Meßpunkte gezeichnet (ohne Ausgleich der Schwankungen). Die daraus ermittelte Massenverteilungsfunktion zeigt ein starkes Maximum bei $P = 490$. Wir hätten also hier die Länge der einzelnen Abschnitte vor uns. Das Mittel aus diesen beiden Be-

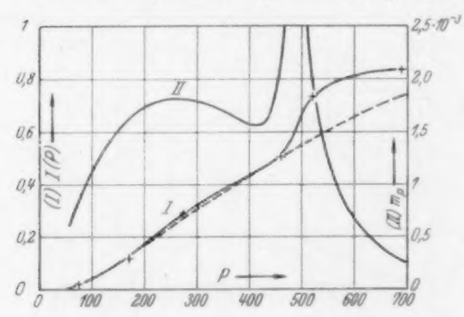


Abb. 4. Verteilungskurve von Präparat I.

stimmungen ergibt $P_s = 510 \pm 25$. Das ist eine wesentliche Präzisierung gegenüber dem im vorigen Abschnitt aus der Uneinheitlichkeit entnommenen Wert von 500 ± 50.

Bei dem am stärksten abgebauten Präparat war leider eine genaue osmotische Bestimmung nicht möglich, da die niedermolekularen Anteile aus ihm bereits durch die Membran diffundieren. Aus der Viscositätszahl läßt sich sein Polymerisationsgrad auch nicht exakt berechnen, da sein K_m-Wert nicht genau bekannt ist. Daher kann man nur sagen, daß der mittlere Polymerisationsgrad dieses Präparates zwischen 40 und 50 liegt. Seine Verteilungskurve zeigt eine besonders große Uneinheitlichkeit (Tabelle 5, Abb. 2D). Diese ist sogar etwas größer als unter der Annahme gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen berechnet wurde, indem die mittleren Polymerisationsgrade zu selten, dagegen die Polymerisationsgrade unter 50 und über 200 zu häufig sind. Man könnte daraus schließen, daß die in einem größeren Bereich in der Nähe des Kettenendes liegenden Bindungen allgemein etwas schneller spalten als die in der Mitte liegenden, was mit reaktionskinetischen Messungen (Abschn. VI) gut übereinzustimmen scheint. Doch soll über diese Frage erst nach einer genaueren Untersuchung ein abschließendes Urteil abgegeben werden.

VI. Kinetik des hydrolytischen Abbaus.

In diesem Abschnitt wird auf Messungen eingegangen, welche in einer früheren Arbeit[1]) das Problem der rascher spaltenden Bindungen vom reaktionskinetischen Standpunkt aus untersuchten. Bei diesen Messungen wurde in folgender Weise vorgegangen. Es wurde eine polymerhomologe Reihe verschieden stark hydrolytisch abgebauter Cellulosen hergestellt. Die Abbaugeschwindigkeit jedes Vertreters dieser Reihe in homogener Lösung in Phosphorsäure wurde durch Bestimmung der Abnahmegeschwindigkeit des Polymerisationsgrades gemessen. Befinden sich rascher spaltende Bindungen im Molekül, so muß in einer solchen Reihe die Geschwindigkeitskonstante des hydrolytischen Abbaus mit dem Polymerisationsgrad abnehmen, während sie beim Vorhandensein von nur einer Art von Bindungen unabhängig vom Polymerisationsgrad sein muß. Der Polymerisationsgrad wurde viscosimetrisch bestimmt.

Bei dieser Art der Messung muß jedoch beachtet werden, daß der viscosimetrische Durchschnittspolymerisationsgrad bei polymolekularen Stoffen vom mittleren Polymerisationsgrad abweicht. Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen die verschiedenen Polymeren gleiche Uneinheitlichkeit haben oder am besten ganz einheitlich sein[2]). Dieses wurde weitgehend dadurch erreicht, daß

[1]) G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit. [2]) Über die genaueren Bedingungen vgl. besonders Abbaukinetik II.

die Präparate, an denen der Abbau gemessen wurde, vorher scharf fraktioniert worden waren.

In Tabelle 7 ist das Ergebnis dieser Messungen noch einmal zusammengestellt. Wenn wir zunächst von den Präparaten 1 und 2 absehen, ergibt sich folgendes. Im Bereich der Polymerisationsgrade 482 bis 131 ist die Geschwindigkeitskonstante k des Abbaus innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Polymerisationsgrad. Bei niedrigeren Polymerisationsgraden beschleunigt sich der Abbau.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstante des hydrolytischen Abbaus einer Reihe fraktionierter Cellulosen (in 13·1 mol. Phosphorsäure bei 29° C).

Nr.	$\bar{P}$	$k \cdot 10^6$ in $Min.^{-1}$
1	1530	6·08
2	1010	6·48
3	482	6·52
4	383	6·63
5	174	6·61
6	131	6·66
7	60	8·37
8	32	9·99
9	19·5	23·5

Letzteres kommt zum Teil daher, daß der am Ende befindliche Glucoserest mit einer höheren Geschwindigkeitskonstante abgespalten wird[1]). Allerdings reicht dieser Vorgang nicht dazu aus, um den Effekt vollständig zu erklären. Man muß noch annehmen, daß ein größerer Bereich am Kettenende rascher hydrolysiert, was mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Fraktionierversuchen gut übereinstimmt, aber noch genauer untersucht werden soll.

Die Abbaugeschwindigkeit der Präparate 1 und 2 ist scheinbar übereinstimmend mit derjenigen der niederen Präparate, woraus damals der Schluß gezogen wurde, daß sich im Cellulosemolekül keine rascher spaltenden Bindungen befinden. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, da diese Präparate nicht fraktioniert waren. Wir hatten damals angenommen, daß bei dem verhältnismäßig schwachen Abbau dieser Präparate ihre Uneinheitlichkeit noch nicht sehr groß war, so daß sie mit den anderen Präparaten vergleichbar wären. Genauere Rechnungen[2]) und die Bestimmungen der vorliegenden Arbeit zeigten jedoch, daß dieser Schluß nicht zutreffend ist. Die Präparate sind im Gegenteil beträchtlich uneinheitlicher als die

[1]) K. Freudenberg sowie W. Kuhn, loc. cit. [2]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II.

anderen Präparate, so daß ihre Abbaukonstante noch um einen gewissen Betrag zu erhöhen ist.

Wir können demnach aus den bisher vorliegenden kinetischen Messungen nur den Schluß ziehen, daß unterhalb eines Polymerisationsgrades von etwa 500 keine rascher spaltenden Bindungen im Cellulosemolekül aus Baumwolle vorkommen. Das so modifizierte Ergebnis der reaktionskinetischen Messungen steht somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Es ist geplant, auf Grund der jetzt erreichten besseren Kenntnis über das Cellulosemolekül und der Rechnungen der vorangegangenen Arbeit[1]) eine genaue Bestimmung der Hydrolysenkonstanten der beiden im Cellulosemolekül vorkommenden Bindungsarten vorzunehmen.

A. AF EKENSTAMM[2]) nahm bereits auf Grund früherer Versuche über die Hydrolysengeschwindigkeit der Cellulose in Phosphorsäure an, daß rascher spaltende Bindungen („native Bindungen") vorliegen. Wir glaubten damals auf Grund unserer Versuche, diese Annahme ablehnen zu müssen, was wir jetzt auf Grund unserer neuen Versuche zurücknehmen. Ob allerdings die Effekte, die seinerzeit AF EKENSTAMM zu seiner Auffassung geführt hatten, reell sind, muß noch nachgeprüft werden, denn die Einwände, die wir gegen seine Auswertungsart (besonders bei den höheren Polymerisationsgraden) erhoben hatten, bleiben bestehen.

VII. Chemische Charakterisierung der rascher spaltenden Bindungen.

In der früheren Arbeit wurde bereits die Frage besprochen, welche Arten von Bindungen in der Cellulose außer den β-glucosidischen vorkommen können. Auszuschließen sind für die native Cellulose esterartige Bindungen, da diese in alkalischer Lösung rasch aufgespalten werden, während die Cellulose in der stark alkalischen SCHWEIZER-Lösung lange haltbar ist, wenn man Sauerstoff ausschließt. Die Estergruppe, deren Vorhandensein STAUDINGER und SOHN[1]) in oxydativ behandelten Cellulosen nachwiesen, sind daher mit den von uns aufgefundenen rascher spaltenden Bindungen nicht identisch.

Naheliegend ist dagegen die Annahme, daß in die Cellulosekette außer Glucose noch in geringer Menge andere Monosaccharide eingebaut sind. In Frage hierfür käme besonders die Xylose, welche in pflanzlichen Zellwänden (besonders verholzten) in reichlicher Menge

---

[1]) G. V. SCHULZ, Abbaukinetik II. [2]) A. AF EKENSTAMM, loc. cit. [3]) Nach H. STAUDINGER und A. W. SOHN kommen bei oxydativem Abbau Esterbindungen in das Cellulosemolekül.

als Xylan vorhanden ist. In der Tat spaltet die β-glucosidische Bindung der Xylose um drei Größenordnungen rascher als die der Glucose.

Wir verglichen, um dieses festzustellen, in einigen Messungen die Hydrolysenkonstanten der Cellulose und des Xylans. In Phosphorsäure spaltet Xylan derart rasch, daß die Messung nicht gut ausführbar ist. Wir nahmen daher den Abbau heterogen in 0·5 mol. Kaliumbisulfat vor. Die Abbaukonstante k ist durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = -kn \tag{10}$$

definiert, wobei n die Zahl der vorhandenen Bindungen ist. Bestimmt man an unfraktionierten Produkten den Abbau durch Messung des Polymerisationsgrades, so ist bei gleicher Bedeutung von k wie in (10)[1])

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{U_t + 1}{P_{\eta(t)}} - \frac{U_a + 1}{P_{\eta(a)}}\right]. \tag{11}$$

Hierin ist P_η der viscosimetrisch bestimmte Polymerisationsgrad, U die Uneinheitlichkeit. Der Index a bezieht sich auf den Anfang der Messung, t auf die Zeit t. Die Präparate waren nicht fraktioniert.

Tabelle 8.
Vergleichende Abbauversuche an Cellulose und Xylan in $KHSO_4$.

Zeit Min.	P_η	$U+1$	k (Min.$^{-1}$) nach (11)
	Cellulose; Versuch 1.		
0	450	1·55	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-7}$
3950	367	1·61	
	Cellulose; Versuch 2.		
0	366	1·61	$2{\cdot}37 \cdot 10^{-7}$
8400	264	1·66	
	Xylan.		
0	150	1·00	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-4}$
30	91	1·63	

Die Werte von U sind für die Cellulose nach Abb. 1 interpoliert. Das Xylan war bei Beginn der Messung einheitlich[2]). Die Uneinheitlichkeit nach Abbau auf den viscosimetrisch gemessenen Polymerisationsgrad 91 wurde nach der früheren Arbeit bestimmt[3]). Die Versuche ergeben, daß unter gleichen Bedingungen das Xylan 1500 mal schneller spaltet als die Cellulose, was mit den Ergebnissen der anderen Messungen dieser Arbeit befriedigend übereinstimmt.

[1]) Vgl. G. V. Schulz, Abbaukinetik II. [2]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155** (1940) 13. [3]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II, Abb. 4 (bei Abbau von $P = 150$ auf 91 ist $\beta' = 1{\cdot}65$).

Es läßt sich weiter wahrscheinlich machen, daß die Xylosereste nicht von vornherein in der Cellulose vorhanden sind, sondern als solche erst bei der Behandlung entstehen. Es ist bekannt, daß die Cellulose Carboxylgruppen enthält[1]), die wahrscheinlich die Stelle der primären alkoholischen Gruppe einnehmen. Ein derartiges Stück der Cellulosekette hätte dann folgenden Aufbau:

```
                                                  CH2OH
              H      OH                             |
              C ———— C                              C ———— O
 ···—O       OH      H         H H                  H              O—···
        C                   C              C                  C
 H        \ H              /       O        \ OH      H /          H
           C ———— O                          C ———— C
           |                                 H      OH
          COOH
```

Bei alkalischer Behandlung, wie sie bei der Reinigung der Cellulose angewandt wurde, tritt leicht Decarboxylierung ein, und es entsteht ein Xylosering in der Kette:

```
                                                  CH2OH
              H      OH                             |
              C ———— C                              C ———— O
 ···—O       OH      H         H H                  H              O—···
        C                   C              C                  C
 H        \ H              /       O        \ OH      H /          H
           C ———— O                          C ———— C
           H                                 H      OH
```

Die zwischen diesen beiden Pyranringen liegende Bindung muß danach ungefähr die Hydrolysenkonstante des Xylans erhalten. Möglicherweise ist jedoch das Eintreten der Decarboxylierung für die Erhöhung der Hydrolysenkonstante nicht notwendig, denn es wäre denkbar, daß bereits der Übergang der primären Alkoholgruppe in eine Carboxylgruppe diesen Effekt bewirkt.

Die eben vorgetragene Annahme wird dadurch stark gestützt, daß die Anzahl der in einem Cellulosemolekül vorkommenden Carboxylgruppen auffallend gut mit der in dieser Arbeit bestimmten Zahl der Lockerstellen übereinstimmt. Husemann und Weber[2]) fanden, daß in der nativen Baumwollcellulose auf 520 bis 530 Glucosereste eine Carboxylgruppe kommt. Daß diese tatsächlich in das Cellulosemolekül eingebaut sind, wurde dadurch bewiesen, daß der Carboxylgehalt bei mehrmaligem Umfällen fast völlig konstant bleibt.

Wenn unsere Auffassung zutrifft, dann wären die Carboxylgruppen von großer Bedeutung für die chemische Resistenz der

[1]) E. Schmidt und Mitarbeiter, Cellulosechem. **13** (1932) 129. [2]) E. Husemann und O. H. Weber, J. prakt. Chem. **159** (1942) 334.

Cellulose. Je mehr Carboxylgruppen sich in einer bestimmten Celluloseart befinden, um so empfindlicher ist diese gegen hydrolytische Einwirkungen. Wie noch im Gang befindliche Versuche zeigen, scheinen die Carboxylgruppen auch den oxydativen Abbau zu erleichtern. Nun konnten kürzlich HUSEMANN und WEBER[1]) zeigen, daß die aus Hölzern gewonnenen Cellulosen etwa viermal mehr Carboxylgruppen enthalten als die Fasercellulosen. Hiermit dürfte es zusammenhängen, daß die Holzzellstoffe und die aus ihnen aufgebauten synthetischen Fasern, wie zahlreiche Versuche zeigten[2]), chemisch weniger beständig sind als die natürlichen Baumwollfasern.

VIII. Bildung der Cellulose in der Pflanze.

Die chemischen Vorgänge, bei denen die hochpolymeren Stoffe in den Organismen entstehen, bereiten heute noch dem Verständnis große Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß die Cellulose durch Kondensation aus Glucose entsteht, so scheint hier ein Widerspruch zur Thermodynamik vorzuliegen. Synthetisch kann man Kondensationsprozesse nur dann so leiten, daß makromolekulare Stoffe entstehen, wenn man dafür sorgt, daß das bei der Kondensation entstandene Wasser vollständig aus dem System entfernt wird. Sonst bildet sich ein Kondensationsgleichgewicht (zwischen Aufbau und Spaltung) aus, welches die Kettenlänge stark begrenzt[3]). Bei der großen Menge von Wasser, das in den Pflanzenzellen vorhanden ist, könnten auf Grund eines Gleichgewichtsprozesses allenfalls Oligosaccharide, jedoch nicht Polysaccharide mit Polymerisationsgraden in der Größenordnung 10^3 entstehen. Man muß daher annehmen, daß die Cellulose nicht unmittelbar aus der Glucose, sondern auf einem Umweg (vielleicht über ein Anhydrid) entsteht. Die STAUDINGERsche Annahme[4]), daß die Cellulose nicht homogen im Protoplasma, sondern analog der Bildung der Polyoxymethylene direkt durch Anlagerung der Monomeren an das sich bildende Gitter entsteht, erscheint unter diesem Gesichtspunkt als recht einleuchtend.

Eine weitere Aufgabe ist es, zu erklären, auf welchem Wege die Pflanze es zustande bringt, langkettige Moleküle von einheitlicher

[1]) E. HUSEMANN u. O. H. WEBER, loc. cit. [2]) H. STAUDINGER u. F. REINEKE, Papier-Fabrikant **36** (1938) 5, 489. Fortschr. d. Chem., Physik u. Techn. makromolekularer Stoffe **1** (1939) 17. Vgl. jedoch auch H. STAUDINGER und J. JURISCH, Melliand Textilber. **1939**, S. 693. [3]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **182** (1937) 127. [4]) H. STAUDINGER und R. SIGNER, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 267.

Größe zu erzeugen. Auf synthetischem Weg erhält man im makromolekularen Bereich immer nur polymolekulare Gemische derart, daß man durch Variation der Versuchsbedingungen zwar das mittlere Molekulargewicht, jedoch nicht (oder nur in sehr beschränktem Umfang) die Verteilung der Molekulargewichte beeinflussen kann. Es ist durch die Untersuchungen von A. KOSSEL, WALDSCHMIDT-LEITZ, SVEDBERG u. a. an Proteinen bekannt, daß die lebenden Organismen große Moleküle mit streng gesetzmäßigem Bauplan und einheitlicher Größe aufbauen können. Indessen liegt das Problem bei der Cellulose etwas anders. Bei den Proteinen bedeutet die Anlagerung jeder Aminosäure einen chemisch besonderen Vorgang. Die Baumwollcellulose besteht jedoch aus ganz gleichförmig aufgebauten Abschnitten von der Länge 510, so daß es fast so aussieht, als ob die Pflanze bis 510 zählen könnte. Diese Erscheinung ließe sich von folgenden beiden Seiten her verstehen:

1. Es fällt auf, daß die Abschnittlänge der Cellulose ziemlich genau der Zahl $2^9 = 512$ entspricht. Der Polymerisationsgrad der Cellulose wäre demnach $2^{10} \cdot 3 = 3072$. Man könnte sich daraufhin vorstellen, daß eine gestaffelte Serie von Fermenten der Reihe nach Ketten von 2, 4, 8, 16 usw. Glucoseresten aufbaut. Jede dieser Kondensationen wäre ein chemisch anderer Vorgang[1]).

2. Ein anderer Weg wäre der, daß die Kettenlänge der Moleküle durch den morphologischen Aufbau der Zelle gesteuert würde. Bei synthetischen Prozessen im Laboratorium ist das Reaktionsgefäß stets groß gegen die Moleküldimensionen. Wir dürfen jedoch annehmen, daß in der Pflanze submikroskopische Strukturen in der Größenordnung der Makromoleküle vorhanden sind, die deren Länge beeinflussen könnten.

Man würde in folgender Weise einer Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten näherkommen. Auf dem ersterwähnten Weg müßten Moleküle entstehen, die außerordentlich genau definierte Kettenlängen, entsprechend Potenzen von 2 und 3, besitzen[2]). Bei morphologischer Bestimmung der Kettenlänge wäre dagegen eher eine gewisse Streuung anzunehmen derart, daß die Verteilung der Poly-

[1]) FORDYCE, LOVELL und HIBBERT gelang es kürzlich, auf einem ähnlichen Weg Polyäthylenoxyde mit dem einheitlichen Polymerisationsgrad 186 zu synthetisieren. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1905. [2]) Vgl. die Überlegungen von M. BERGMANN und C. NIEMANN (J. biol. Chem. **118** (1937) 301) über den Aufbau der Proteinenmoleküle.

merisationsgrade einer mehr oder weniger engen Gaussschen Fehlerkurve entspräche. Präzisionsbestimmungen des Polymerisationsgrades und vor allem der Abschnittsgröße würden hier wichtige Grundlagen für eine spätere Diskussion liefern.

Für den Fall, daß der Aufbau der Moleküle eine Folge vorher angelegter Protoplasma- bzw. Zellstrukturen ist, wäre ferner zu erwarten, daß die Sondergruppen nicht nur im Makromolekül an bestimmten Stellen sitzen, sondern daß sie auch räumlich in gesetzmäßiger Weise angeordnet sind. Dieses scheint zuzutreffen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird.

IX. Morphologische Fragen.

Aus dem regelmäßigen Aufbau der Cellulosemoleküle ergeben sich zwei mögliche Formen ihrer gittermäßigen Anordnung, welche man als Grundgitter (gewöhnliches Gitter) und Langperiodengitter unterscheiden kann. Bei dem ersten Ordnungstyp sind zwar die Grundmoleküle regelmäßig angeordnet, jedoch sind die Seitengruppen statistisch durch den Raum verteilt. Im Langperiodengitter befinden sich die Moleküle in solchen Lagen, daß die Seitengruppen in Nachbarschaft stehen und demzufolge Netzebenen in großen Abständen entstehen. Diese werden auf röntgenographischem Weg nicht leicht zu finden sein[1]). Eher wäre anzunehmen, daß mit ultraviolettem Licht Interferenzerscheinungen auftreten. Ferner sollte es möglich sein, diese Strukturen bei geeigneter Präparation im Übermikroskop sichtbar zu machen.

Gegenüber einer Reihe von Einwirkungen werden sich die beiden Gitterformen charakteristisch unterscheiden, wie jetzt gezeigt werden soll.

Ein deutlicher Unterschied muß beim Verhalten gegenüber Lösungsmitteln in Erscheinung treten. Im Langperiodengitter wirken in den zusätzlichen Gitterebenen andere Kohäsionskräfte als in den übrigen Raumbereichen. Es wird daher Lösungsmittel geben, die zwar die Kohäsionskräfte des Grundgitters überwinden, die jedoch

[1]) Bei Proteinen sind längere Perioden von mehreren 100 Å beobachtet worden, wie Astbury und Marwick (Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 206), Corvey und Wyckoff (J. biol. Chem. **114** (1936) 407; **116** (1936) 51) u. a. zeigten. Weitere Literatur bei O. Kratky und H. Mark, Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe 1 (1938) 255.

nicht den Zusammenhalt in den langperiodischen Gitterebenen lockern können. Ist die Affinität der Hauptmasse der Substanz zum Lösungsmittel sehr groß, so daß stark positive Lösungswärme auftritt, so werden sich trotzdem die beiden Gitterarten in ihrem Löslichkeitsverhalten nicht wesentlich unterscheiden. Ist dagegen die Lösungswärme gering oder schwach negativ[1]), so daß die treibende Kraft des Lösungsvorganges in erster Linie das Diffusionsbestreben der Makromoleküle ist, so wird aus der Anordnung des Langperiodengitters heraus keine Lösung erfolgen, denn die BROWNsche Bewegung der Makromoleküle wird durch ihre Fixierung in den langperiodischen Ebenen unterbunden.

Einige Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß die nativen Fasern nach dem Schema des Langperiodengitters aufgebaut sind, daß dagegen beim Umfällen der Cellulose diese Struktur verloren geht. Nach STAUDINGER und JURISCH[2]) sowie den neueren ausgedehnten Arbeiten von EISENHUT[3]) zeigen native Fasern in Natronlauge eine außerordentlich viel geringere Löslichkeit als synthetische. Durch dieses Löslichkeitsverhalten unterscheidet neuerdings MARSCHALL[4]) analytisch diese beiden Faserarten. Ferner beobachteten STAUDINGER und DAUMILLER[5]), daß bei der Acetylierung natürlicher Fasern mit Polymerisationsgraden über 500 unlösliche aber quellbare Produkte entstehen, während die in gleicher Weise hergestellten Acetate aus umgefällten Cellulosen leicht löslich sind. Auch die gelegentlich bei Naturfasern auftretende Kugelquellung könnte unter anderem vielleicht damit zusammenhängen, daß die langperiodischen Netzebenen an bestimmten Querschnitten der Faser besonders gut ausgebildet sind, so daß dort ein Widerstand gegen die Quellung auftritt.

Derartige Vorgänge lassen sich so auffassen, daß bei weitgehender Erhaltung des Langperiodengitters das Grundgitter zerstört bzw. umgebaut wird. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung wichtig, daß die Größe der Kristallite, die sich röntgenographisch ergibt, mit den Dimensionen des Langperiodengitters in keinem oder nur lockerem Zusammenhang zu stehen scheint. Die durch die Carboxylgruppen hervorgerufenen langperiodischen Schichtebenen würden in der

---

[1]) Bei stärker negativer Lösungswärme lösen sich makromolekulare Stoffe nicht (G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321). [2]) H. STAUDINGER und J. JURISCH, Kunstseide u. Zellwolle **21** (1939) 1. [3]) O. EISENHUT, Cellulosechem. **19** (1941) 45. [4]) A. MARSCHALL, Forsch.-Ber. d. Zellwolle- u. Kunstseiderings **1** (1941) 70. [5]) H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

Baumwolle einen Abstand von etwa 2600 Å haben, der um annähernd eine Größenordnung größer als die Dimensionen der Kristallite ist [1]).

Auch die Verhältnisse beim oxydativen Abbau der Baumwollfaser lassen vermuten, daß die Carboxylgruppen in Schichtebenen angeordnet sind. Beim Abbau von Baumwollfasern tritt nämlich dann eine rapide Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften ein, wenn der Polymerisationsgrad 500 unterschritten wird. Dieses kann nicht daran liegen, daß die Moleküle selbst zu klein sind, denn es ist durchaus möglich, aus Cellulose vom Polymerisationsgrad 300 bis 500 synthetische Fasern mit guten Festigkeitseigenschaften herzustellen [2]). Diese Erscheinung ist jedoch gut verständlich, wenn man annimmt,

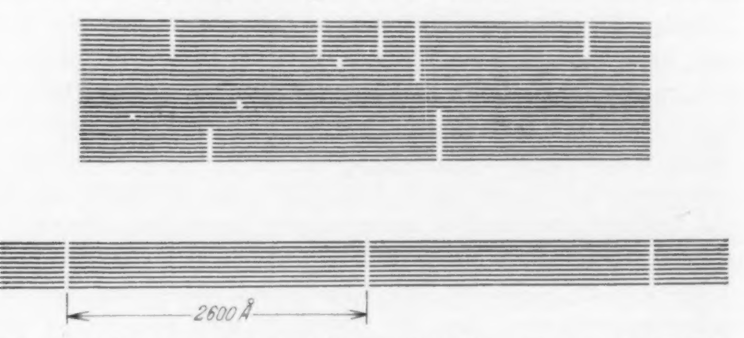


Abb. 5. Abbau in zwischenmolekularen Schichten. Oben unregelmäßig, unten regelmäßig in den Netzebenenabständen des Langperiodengitters.

daß der Abbau in Schichten vor sich geht, in denen Carboxylgruppen liegen. Die Fasern würden dann wie mit einem feinen Messer durchschnitten werden.

Die Auffassung, daß der Abbau der Fasern in Schichten vor sich geht, so daß „zwischenmolekulare Querspalten" entstehen, wurde kürzlich von STAUDINGER und JURISCH [3]) vertreten. Die Ursache für das Auftreten derartiger Querspalten, die in Abb. 5 (oben) dargestellt sind, sehen diese Autoren allerdings in einem anderen Vorgang. Nach unseren neuen Ergebnissen ist zu erwarten, daß die Querspalten regelmäßig entsprechend den Abständen des Langperiodengitters angeordnet sind, wie Abb. 5 (unten) schematisch andeutet.

---

[1]) O. KRATKY, Kolloid-Z. **96** (1940) 301. R. HOSEMANN, Z. Elektrochem. 45 (1940) 535. [2]) H. STAUDINGER und M. SORKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1565. H. STAUDINGER und F. REINECKE, Melliand Textilber. **20** (1939) 109. [3]) H. STAUDINGER und J. JURISCH, Melliand Textilber. **1939**, S. 693.

Die in den beiden letzten Abschnitten dieser Arbeit vorgetragenen Überlegungen mußten bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse noch hypothetisch bleiben. Doch verspricht eine Arbeitsrichtung, welche eine Verbindung chemisch-physikalischer Forschung mit morphologischen Fragestellungen anstrebt, auf diesem Gebiet schon bald zu größeren Fortschritten zu führen.

Der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für Makromolekulare Chemie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Über die Molekulargewichtsverteilung bei Abbau von Kettenmolekülen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 42.)

Die Verteilungen der Molekulargewichte werden berechnet, die bei chemischem Abbau eines Stoffes auftreten, welcher aus Molekülen einheitlicher Kettenlänge mit regelmäßig eingebauten, rascher spaltenden Bindungen besteht. Es ergeben sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten für die Abhängigkeit der Uneinheitlichkeit vom Abbaugrad, welche experimentell leicht untersucht werden können. — Die allgemein abgeleiteten Beziehungen werden am Beispiel der in der vorangegangenen Arbeit untersuchten Cellulose zahlenmäßig durchgerechnet.

Die Frage der Verteilungsfunktionen, die beim Abbau langer Kettenmoleküle auftreten, ist schon wiederholt theoretisch behandelt worden. Vor längerer Zeit berechnete W. Kuhn[2]) die Verteilung der Molekulargewichte, welche auftritt, wenn Ketten mit vollkommen gleichartigen Bindungen auf einen gegenüber dem ursprünglichen kleinen Polymerisationsgrad abgebaut werden. Ist das Ausgangsprodukt molekular einheitlich, so kann daher die Kuhnsche Gleichung erst bei ziemlich starkem Abbau (etwa ein Sechstel der ursprünglichen Kettenlänge[3])) mit einiger Näherung zutreffen. Um auch die Verteilung bei schwächeren Abbaugraden zu erfassen, muß an der von Kuhn aufgestellten Gleichung eine beträchtliche Korrektur angebracht werden, welche in einer vorangegangenen Arbeit berechnet wurde[3]).

Wie Fraktionierversuche sowie eine Untersuchung der Uneinheitlichkeit an abgebauten Cellulosen zeigten, sind jedoch die beiden erwähnten Näherungen nicht ausreichend, um die tatsächlich bei diesem Stoff vorliegenden Verhältnisse zu erfassen[4]). Es mußte daher die Voraussetzung, daß sämtliche Bindungen in den Kettenmolekülen

---

[1]) Zur Kinetik des Abbaus von Kettenmolekülen IV. Folgende Arbeiten werden als „Abbaukinetik I bis III" zitiert: (I) G. V. Schulz und H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238. (II) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 127. (III) G. V. Schulz und E. Husemann, voranstehend. — Gleichzeitig **295**. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. **294**. Mitteilung voranstehend.
[2]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503. [3]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II. [4]) G. V. Schulz und E. Husemann, voranstehende Arbeit.

der Cellulose gleichartig sind, fallen gelassen werden. Am besten im Einklang mit den Versuchen steht die Annahme, daß sich im nativen Cellulosemolekül (aus Baumwolle), welches die einheitliche Kettenlänge von 3100 besitzt, fünf leichter spaltbare Bindungen in regelmäßigen Abständen befinden. Die Hydrolysenkonstante dieser Bindungen ist etwa 1000mal höher als die der anderen β-glukosidischen Bindungen. Durch sie wird das Makromolekül der Cellulose in sechs gleich lange Abschnitte mit einem Polymerisationsgrad von etwa 510 unterteilt.

Um die Verhältnisse genauer theoretisch erfassen zu können, werden nachfolgend die Verteilungen berechnet, die beim Abbau von Stoffen mit regelmäßig eingebauten Lockerstellen auftreten. Die Rechnung stellt demnach im oben angegebenen Sinne die dritte Näherung des Problems dar. Sie basiert auf den Rechnungen der früheren Arbeit[1]), in der die zweite Näherung abgeleitet wurde.

Im Abschnitt I werden die allgemeinen Beziehungen behandelt, im Abschnitt II diese dann an dem speziellen Beispiel der hydrolytisch abgebauten Cellulose zahlenmäßig durchgerechnet. In der voranstehenden Arbeit sind die Ergebnisse der hier vorgelegten Rechnungen bereits verwendet worden.

I. Ableitung der allgemeinen Beziehungen.

Der Polymerisationsgrad der abzubauenden Kettenmoleküle sei P_0. In regelmäßigen Abständen seien in jedes Molekül $N_0 - 1$ rascher spaltbare Bindungen (b-Bindungen) derart eingebaut, daß das Gesamtmolekül in N_0 gleich lange Abschnitte unterteilt ist. Der Polymerisationsgrad der Abschnitte sei P_s. Es gilt dann

$$P_0 = N_0 P_s. \tag{1}$$

Ist der Bruchteil α von sämtlichen Bindungen (ohne Rücksicht darauf, ob es a- oder b-Bindungen sind) aufgespalten, so ist der Abbaugrad

$$\beta = 1 + \alpha P_0. \tag{2}$$

Hierbei ist ein Abbau auf den mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}$ eingetreten, so daß

$$\beta = P_0 / \overline{P} \tag{3}$$

ist. Sind sämtliche Bindungen gleichartig, so ist die Massenverteilungsfunktion H durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} m_P &= P\alpha^2(1-\alpha)^P\left(1 + \frac{2}{\alpha P_0} - \frac{P}{P_0}\right); \quad [1 < P < P_0] \\ m_{P_0} &= (1-\alpha)^{P_0} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II.

gegeben[1]). Spalten jedoch die b-Bindungen wesentlich schneller als die a-Bindungen, so müssen Abweichungen von (4) auftreten.

Ein leicht übersichtlicher Grenzfall tritt dann ein, wenn der Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit der beiden Arten von Bindungen so groß ist, daß bereits alle b-Bindungen aufgespalten sind, wenn die a-Bindungen noch völlig intakt sind. In diesem Fall durchläuft die Uneinheitlichkeit des Abbauproduktes zunächst ein Maximum, geht beim Abbau auf den Polymerisationsgrad P_s auf 0 zurück (da dann wieder ein einheitliches Produkt entstanden ist), um dann im Maße der Aufspaltung der a-Bindungen allmählich wieder anzusteigen. Ein anderer Grenzfall ist dann gegeben, wenn die beiden Arten von Bindungen sich hinsichtlich ihrer Abbaukonstanten nur unwesentlich unterscheiden. Dann nimmt die Uneinheitlichkeit nach einer in der früheren Arbeit abgeleiteten Funktion während des Abbaus monoton vom Wert 0 auf den Wert 1 zu (vgl die Kurven I und V in Abb. 1). Im allgemeinen wird eine Kurve mit einem Maximum und einem Minimum auftreten.

Die genaue Verteilung der Molekulargewichte hängt davon ab, wie sich bei einem bestimmten Abbaugrad die Mengen der gespaltenen a- und b-Bindungen zueinander verhalten. Dieses hängt wiederum davon ab, wieviel a- und b-Bindungen zu Beginn der Abbaureaktion vorhanden sind und wie groß ihre Abbaukonstanten k_a und k_b sind. Sind vor Beginn der Reaktion a_0 und b_0 Bindungen (in Mol) vorhanden, so sind nach der Zeit t

$$a = a_0(1 - e^{-k_a t}) \tag{5a}$$

a-Bindungen und

$$b = b_0(1 - e^{-k_b t}) \tag{5b}$$

b-Bindungen aufgespalten. Die gespaltenen Anteile sind also

$$\alpha_a = 1 - e^{-k_a t} \tag{6a}$$

und

$$\alpha_b = 1 - e^{-k_b t}. \tag{6b}$$

Der insgesamt gespaltene Bruchteil der Bindungen ist dann

$$\alpha = \frac{a + b}{a_0 + b_0} = \frac{a_0(1 - e^{-k_a t}) + b_0(1 - e^{-k_b t})}{a_0 + b_0}. \tag{7a}$$

Ist $a_0 \gg b_0$, so kann man (7a) noch vereinfachen und erhält

$$\alpha = (1 - e^{-k_a t}) + \frac{b_0}{a_0}(1 - e^{-k_b t}). \tag{7b}$$

[1]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II.

Wegen (2) ist dann der Abbaugrad

$$\beta = 1 + P_0\left(\alpha_a + \frac{b_0}{a_0}\,\alpha_b\right). \tag{8}$$

Will man die Verteilungen, die in einem bestimmten Fall auftreten, berechnen, so legt man sich am besten zunächst auf Grund der Konstanten a_0, b_0, k_a und k_b eine Tabelle der zusammengehörigen Werte von α_a, α_b und β an. Die Verteilung ergibt sich dann in folgender Weise:

Es lassen sich zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden, welche, ohne daß das Endresultat beeinflußt wird, als zeitlich getrennt vorgestellt werden können:

1. Der Stoff zerfällt durch Spaltung der b-Bindungen in Bruchstücke, die 1, 2 usw. bis N_0 Abschnitte enthalten, also die Polymerisationsgrade P_s, $2P_s$ bis $N_0 P_s$ besitzen. Die Massenverteilung dieser Bruchstücke ist ganz analog der durch Gleichung (4) gegebenen Verteilung zu behandeln, nur daß die Vereinfachung $P \approx P \pm 1$ fallen zu lassen ist[1]). Die Masse der Bruchstücke von der Länge NP_s ist dann

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{m}_N &= N\alpha_b^2(1-\alpha_b)^{N-1}\left(1 + \frac{2}{\alpha_b N_0} - \frac{N+1}{N_0}\right); \quad [0 < N < N_0] \\ \mathfrak{m}_{N_0} &= (1-\alpha_b)^{N_0-1}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

2. Durch die Spaltung der a-Bindungen zerfallen diese Bruchstücke unregelmäßig in kleinere Teile, wobei die Bruchstücke, welche aus einer Abschnittlänge P_s bestehen, nur Polymerisationsgrade von 1 bis P_s liefern; allgemein liefern Bruchstücke der Länge NP_s Polymerisationsgrade der Länge 1 bis NP_s.

Die Massenverteilung der Polymeren, welche durch a-Spaltung der Bruchstücke von der Länge NP_s entstehen, ist dann, wie aus der Kombination von (4) und (9) hervorgeht, durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} (m_P)_N &= \mathfrak{m}_N P\alpha_a^2(1-\alpha_a)^P\left(1 + \frac{2}{\alpha_a N P_s} - \frac{P}{NP_s}\right); \; [1 < P < NP_s] \\ (m_{NP_s})_N &= \mathfrak{m}_N(1-\alpha_a)^{P_s} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

gegeben.

Die vollständige Verteilung erhält man durch Summation über alle N:

$$m_P = P\alpha_a^2(1-\alpha_a)^P \sum_{N=1}^{N_0} \mathfrak{m}_N\left(1 + \frac{2}{\alpha_a N P_s} - \frac{P}{NP_s}\right); \; [\text{jeweils } 1 < P < NP_s]. \tag{11}$$

Außerdem sind noch die von der a-Spaltung unberührten Ketten mit

[1]) Vgl. auch J. Sakurada und S. Okamura, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 289.

den Polymerisationsgraden P_s, $2P_s$, ... $N_0 P_s$ vorhanden. Ihnen entsprechen die Massenanteile

$$\left.\begin{aligned} m_{P_s} &= \mathfrak{m}_1 \,(1-\alpha_a)^{P_s}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ m_{NP_s} &= \mathfrak{m}_N \,(1-\alpha_a)^{NP_s}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ m_{N_0 P_s} &= \mathfrak{m}_{N_0} (1-\alpha_a)^{N_0 P_s}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die gesamte Verteilung erhält man durch Einsetzen der $\mathfrak{m}_N$ nach (9). Die Massenverteilungsfunktion H ist also durch folgendes Gleichungssystem gegeben:

$$m_P = P\alpha_a^2(1-\alpha_a)^P \sum_{N=1}^{N_0-1} \left\{ N\alpha_b^2(1-\alpha_b)^{N-1}\left(1+\frac{2}{\alpha_b N_0}-\frac{N+1}{N_0}\right)\left(1-\frac{P}{NP_s}+\frac{2}{\alpha_a NP}\right.\right.$$

$$[\text{jeweils } 1 < P < P_s]$$

$$+ P\alpha_a^2(1-\alpha_a)^P(1-\alpha_b)^{N_0-1}\left(1+\frac{2}{\alpha_a P_0}-\frac{P}{P_0}\right); \tag{13a}$$

$$m_{P_s} = (1-\alpha_a)^{P_s}\alpha_b^2(1-\alpha_b)^0\left(1+\frac{2}{\alpha_b N_0}-\frac{2}{N_0}\right); \tag{13b'}$$

$$m_{2P_s} = 2(1-\alpha_a)^{2P_s}\alpha_b^2(1-\alpha_b)^1\left(1+\frac{2}{\alpha_b N_0}-\frac{2}{N_0}\right); \tag{13b''}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$m_{N_0 P_s} = (1-\alpha_b)^{N_0-1}(1-\alpha_a)^{N_0 P_s}. \tag{13b$^{(N_0)}$}$$

Wie man sieht, hat die Massenverteilung einen recht komplizierten Aufbau. Eine wesentliche Vereinfachung der Gleichungen erscheint kaum als möglich, da die Verteilungsfunktion nicht durch einen einheitlichen Kurvenzug wiedergegeben werden kann, wie z. B. die Abb. 4 und 5 zeigen.

Man kann in dieser Verteilung einen annähernd kontinuierlichen von einem diskontinuierlichen Anteil deutlich unterscheiden. Der erste ist durch (13a) gegeben; er umfaßt alle Polymerisationsgrade von 1 bis $P_0 - 1$. Durch die Gleichungen (13b) werden zusätzliche Anteile der Polymerisationsgrade P_s, $2P_s$ ... $N_0 P_s$ erfaßt, die zwar vom b-Abbau, jedoch nicht vom a-Abbau getroffen sind. Besonders bei mäßigen Abbaugraden liegen die Mengenanteile dieser Polymerisationsgrade um Größenordnungen über denen der benachbarten. Im Abschnitt II wird dieses an einem Beispiel deutlich gemacht werden.

Wie in der vorangegangenen Arbeit[1]) gezeigt wurde, steigt die Uneinheitlichkeit U eines durch Abbau aus einem molekular einheitlichen Stoff entstehenden Gemisches monoton vom Wert 0 auf den

[1]) G. V. Schulz, Abbaukinetik II.

Wert 1 an. Befinden sich jedoch in regelmäßigen Abständen schneller spaltende Bindungen im Molekül, so ist der Verlauf von U, wie jetzt gezeigt wird, weniger einfach.

Allgemein gilt für die Uneinheitlichkeit[1])

$$U = \int_0^{P_0} h(P)\,dP \int_0^{P_0} P^2 h(P)\,dP - 1 . \tag{14}$$

Hierin ist das erste Integral gleich dem reziproken mittleren Polymerisationsgrad[1]), also nach (2) und (3)

$$\int_0^{P_0} h(P)\,dP = \frac{1 + \alpha P_0}{P_0} . \tag{15}$$

Das zweite Integral ist zufolge (13)

$$\begin{aligned}
\int_0^{P_0} P^2 h(P)\,dP &= \int_0^{P_0} P H(P)\,dP \\
&= \mathfrak{m}_1 \left[\int_0^{P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\,\alpha_a}{1\,P_s} \right) P^2 (1-\alpha_a)^P - \frac{\alpha_a^{\,2}}{1\,P_s} P^3 (1-\alpha_a)^P \right\} dP + P_s (1-\alpha_a)^{P_s} \right] \\
&+ \mathfrak{m}_2 \left[\int_0^{2P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\,\alpha_a}{2\,P_s} \right) P^2 (1-\alpha_a)^P - \frac{\alpha_a}{2\,P_s} P^3 (1-\alpha_a)^P \right\} dP + 2\,P_s (1-\alpha_a)^{2P_s} \right] \\
&\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&+ \mathfrak{m}_{N_0} \left[\int_0^{N_0 P_s} \left\{ \left(\alpha_a + \frac{2\,\alpha_a}{N_0 P_s} \right) P^2 (1-\alpha_a)^P - \frac{\alpha_a}{N_0 P_s} P^3 (1-\alpha_a)^P \right\} dP + N_0 P_s (1-\alpha_a)^{N_0 P_s} \right].
\end{aligned}$$

Ausführung der Integration ergibt (entsprechend der vorangegangenen Arbeit[2]))

$$\int_0^{P_0} P H(P)\,dP = \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ \mathfrak{m}_N \left(\frac{2}{\alpha_a} + \frac{2(1-\alpha_a)^{N P_s}}{\alpha_a^2 N P_s} - \frac{2}{\alpha_a^2 N P_s} \right) \right\} . \tag{16}$$

Die Uneinheitlichkeit ist dann nach (14), (15) und (16)

$$U = \frac{2(1+\alpha_a P_0)}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ \mathfrak{m}_N \left[1 - \frac{1-(1-\alpha_a)^{N P_s}}{\alpha_a N P_s} \right] \right\} - 1 ,$$

oder, wenn wir noch (2) berücksichtigen,

$$U = \frac{2\,\beta}{\alpha_a P_0} \sum_{N=1}^{N_0} \left\{ \mathfrak{m}_N \left[1 - \frac{1-(1-\alpha_a)^{N P_s}}{\alpha_a N P_s} \right] \right\} - 1 , \tag{17}$$

wobei die $\mathfrak{m}_N$ wieder nach (9) zu berechnen sind.

---

[1]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 155. [2]) Abbaukinetik II.

II. Durchrechnung eines Beispiels.

Die zahlenmäßige Ausrechnung der Gleichungen (13) und (17) ist derart mühsam und zeitraubend, daß im folgenden nur die Durchrechnung eines Einzelfalles wiedergegeben werden soll, dessen experimentelle Grundlagen in der voranstehenden Arbeit mitgeteilt sind. Es handelt sich um Cellulose aus Baumwolle. Andere Cellulosearten sind möglicherweise nach dem gleichen Bauprinzip, jedoch mit anderen Zahlenverhältnissen aufgebaut.

In unserem Beispiel ist $P_0 = 3100$ und $N_0 = 6$. Wir rechnen der Einfachheit halber mit $P_0 = 3000$ und $N_0 = 6$ und daher $P_s = 500$.

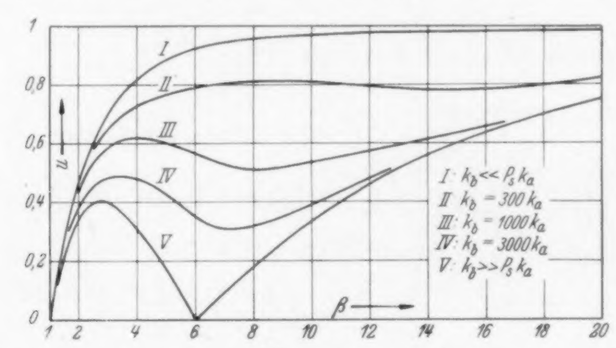


Abb. 1. Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad nach (17) bei verschiedenen Verhältnissen von k_b und k_a [$P_0 = 3000$; $N_0 = 6$; $P_s = 500$].

Will man die Verteilungskurve und die Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom Abbaugrad β erhalten, so sind als weitere Größen noch die Abbaukonstanten k_a und k_b festzusetzen. Es ist dabei nur notwendig, den Quotienten k_b/k_a zu kennen.

In Abb. 1 ist U in Abhängigkeit von β nach (17) dargestellt. Es sind hierbei fünf verschiedene Annahmen über k_b/k_a gemacht worden. Die Kurven I bzw. V entsprechen den beiden Grenzfällen, daß k_b im Verhältnis zu k_a vernachlässigt werden kann bzw. überwiegt. Die dazwischenliegenden Kurven entsprechen mittleren Werten von k_b/k_a. Die Verhältnisse beim sauren Abbau von Baumwollcellulose werden mit guter Näherung durch Kurve III wiedergegeben.

Bei der Ausrechnung der nächsten vier Abbildungen sind die Verhältnisse weiter spezialisiert. Zu den oben gemachten Voraussetzungen über P_0 und N_0 tritt die weitere hinzu, daß $k_b/k_a = 10^3$ ist. Um die Rechnung durchführen zu können, wurde zunächst eine Tabelle über

die zusammengehörigen Werte von α_a, α_b, α und β gemacht. Die zusammengehörigen Werte von α_a und α_b ergeben sich unmittelbar aus (5a) und (5b), wenn man $k_b = 1000\, k_a$ setzt. Ferner ergibt sich α nach (7b), da offenbar

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{N_0 - 1}{P_0 - 1} \tag{18}$$

ist. Aus α ergibt sich dann β nach (2). Die entsprechenden Zahlen stehen in der Tabelle.

Zusammengehörige Zahlenwerte.

α_a	α_b	α	β	$\bar{P}$
0·00015	0·1393	0·000384	2·152	1390
0·0003	0·2592	0·0007315	3·20	938
0·0005	0·3935	0·001155	4·465	672
0·0007	0·5035	0·001538	5·61	535
0·001	0·6322	0·002106	7·32	410
0·0015	0·777	0·002794	9·38	320
0·002	0·865	0·003400	11·40	263
0·003	0·950	0·004585	14·1	212

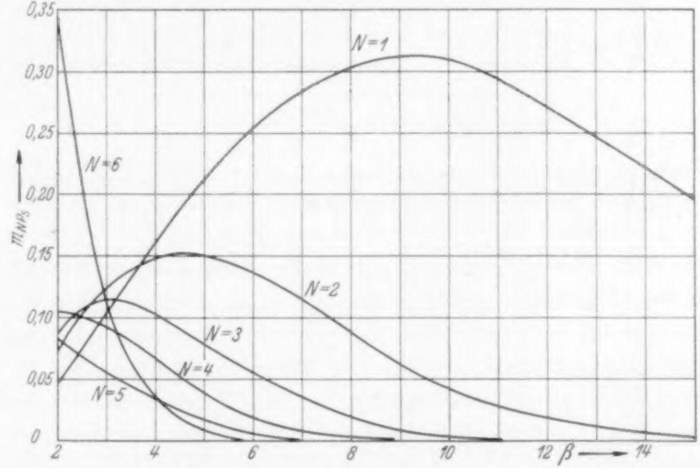


Abb. 2. Anteil der Polymerisationsgrade, die den Abschnittsgrößen entsprechen (500, 1000, . . . 3000) bei wachsendem Abbaugrad nach (13b) [$P_0 = 3000$; $N_0 = 6$; $P_s = 500$; $k_b/k_a = 10^3$].

Um eine Vorstellung über die Verteilung der Molekulargewichte zu bekommen, ist es zweckmäßig, sich zunächst über den diskontinuierlichen Anteil von (13b) zu informieren. In Abb. 2 sind die Anteile m_{NP_s} mit $N = 1, 2, \ldots N_0$ in Abhängigkeit vom Abbaugrad dargestellt. Wie qualitativ von vornherein einleuchtet, durchlaufen diese

Anteile, außer dem von $N = N_0$, bei bestimmten Abbaugraden ein Maximum. Auffallend ist die Größe dieser Werte; m_{P_s}, also der Mengenanteil des Polymerisationsgrades 500 in unserem Beispiel, nimmt beim Abbaugrad 9 etwa 31 % der gesamten Substanz ein. Beim Abbaugrad 4·5 wieder ist vom Polymerisationsgrad 1000 etwa 15 % vorhanden. Genaue Fraktionierungen bei günstig gewählten Abbaugraden erlauben es daher, die Abschnittsgröße P_s sicher zu ermitteln.

In Abb. 3 ist der diskontinuierliche und der kontinuierliche Anteil in Abhängigkeit vom Abbaugrad dargestellt. Hierbei zeigt sich z. B., daß bei Abbau auf den halben Polymerisationsgrad der diskontinuierliche Anteil noch etwa 72 % der gesamten Substanz enthält.

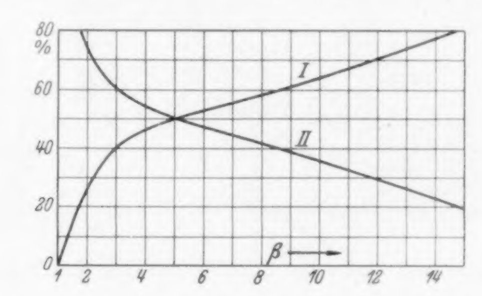


Abb. 3. Relative Mengen des kontinuierlichen Anteils (I) und des diskontinuierlichen Anteils (II) bei wachsendem Abbaugrad [Konstanten wie in Abb. 2].

Die Abb. 4 und 5 endlich geben die vollständigen Verteilungskurven wieder. Diese weichen außerordentlich stark von den Kurven ab, die beim Abbau von Stoffen mit nur einer Bindungsart auftreten. Die diskontinuierlichen Anteile der Polymerisationsgrade P_s, $2P_s$ usw. sind durch Punkte angegeben, deren Maßstab an der rechten Seite der Abb. 4A und 5A aufgetragen ist. Sie sind um zwei bis drei Größenordnungen häufiger als die benachbarten Polymerisationsgrade.

Abb. 4B und 5B stellen die integrale Verteilungsfunktion dar, die in enger Beziehung zu den Fraktionierversuchen steht. Würde man die Fraktionen sehr eng legen, so würde man aus einer Fraktionierung unmittelbar den stark ausgezogenen Kurvenzug erhalten. Das ist jedoch aus experimentellen Gründen nur sehr schwer durchführbar, und daher wird man im allgemeinen aus Fraktionierversuchen nur den punktierten gemittelten Kurvenzug erhalten. Nur wenn von einem der Polymerisationsgrade NP_s eine besonders große

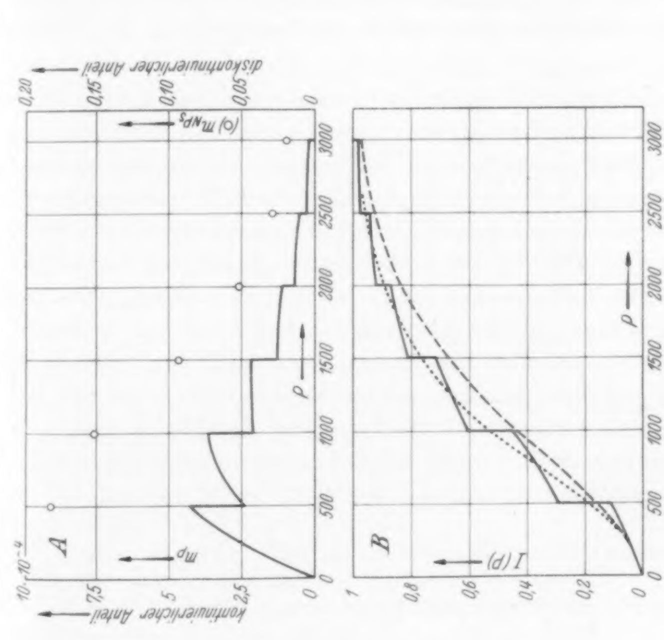


Abb. 4. Molekulargewichtsverteilung beim Abbaugrad 4'465 ($P = 672$). A. Massenverteilung; B. Integrale Verteilung. ...... gemittelte Kurve. – – – – unter der Voraussetzung gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen berechnet nach (4) [Konstanten wie in Abb. 2].

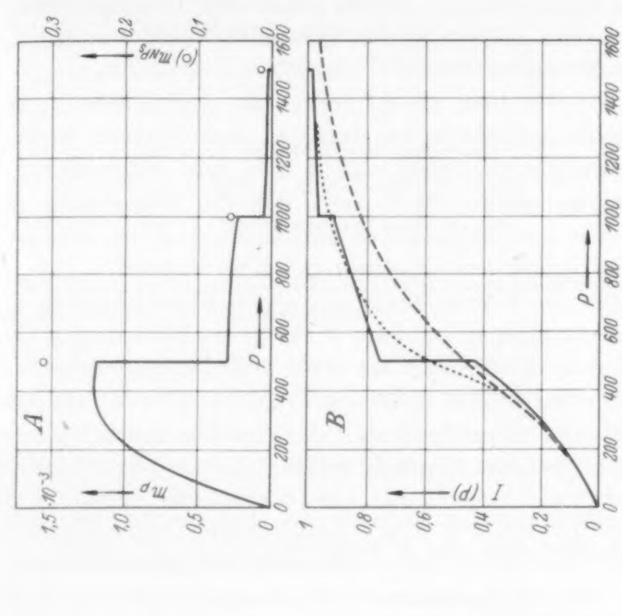


Abb. 5. Molekulargewichtsverteilung beim Abbaugrad 9'38 ($P = 320$) [Bezeichnung und Konstanten wie in Abb. 4].

Menge vorhanden ist, dann wird man eine oder einige Stufen auffinden. In der voranstehenden Arbeit ließen sich derartige Stufen bei den Polymerisationsgraden 490 und 1060 nachweisen, aus denen sich für $P_s = 510 \pm 20$ ergab.

In den Abb. 4B und 5B ist ferner als gestrichelte Linie die integrale Verteilungsfunktion eingetragen, welche einen Stoff von gleichem Ausgangspolymerisationsgrad mit nur einer Sorte von Bindungen ergeben würde. Man sieht, daß die Abweichung dieser Kurven von den hier behandelten gerade so groß ist, wie in der voranstehenden Arbeit experimentell gefunden wurde.

Würde man die Polymolekularität abgebauter Cellulosen in der Ultrazentrifuge bestimmen, so wäre Aussicht vorhanden, den ganzen diskontinuierlichen Kurvenzug der Abb. 4 und 5 experimentell zu erhalten. Leider haben die bisherigen Versuche, Verteilungskurven von Cellulosen oder ihren Derivaten mit der Ultrazentrifuge zu ermitteln, noch zu keinem Ergebnis geführt[1]).

[1]) Vgl. R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. R. Signer und P. v. Tavel, Helv. chim. Acta **21** (1938) 535.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.

Von

Manfred von Ardenne.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 42.)

Ausführung des Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer. Die Bedienung. Praktische Erfahrungen und Ergebnisse.

Bei der Planung des Universal-Elektronenmikroskopes[1]) wurde das vorherrschende Ziel darin gesehen, ein Instrument zu schaffen, das vor allem bei der Gestaltung der Objektivstufe, aber auch der Projektionsstufe und der Kamera in konstruktiver Hinsicht große Freiheiten gewährte. Dieser Leitgedanke wurde aufgestellt, um ohne langwierige Umkonstruktion und Umbauten des Mikroskopes die verschiedensten Betriebsweisen erproben und anwenden und um Verbesserungen jederzeit schnell vornehmen zu können. Praktisch ist dieses Ziel dadurch erreicht worden, daß fast alle für die Wirkung wesentlichen Bestandteile einzeln aus dem fertig montierten Mikroskop meist seitlich aus dem rohrartigen Gehäuse herausnehmbar sind. So ist es kein Zufall, daß dieses Instrument die ersten übermikroskopischen Dunkelfeldbilder, die ersten elektronenmikroskopischen Stereobilder, die ersten übermikroskopischen Aufnahmen von Lebensvorgängen mit Hilfe der Objektabschattungsvorrichtung und die ersten übermikroskopischen Bildreihen definiert erhitzter Objekte geliefert hat. Wohl aus dem gleichen Grunde ist diese Konstruktion bisher die einzige geblieben, bei der wahlweise mit magnetischen und elektrostatischen Objektiven gearbeitet werden kann. Im weiteren systematischen Ausbau der durch das besprochene Konstruktionsprinzip gegebenen Möglichkeiten konnte in neuerer Zeit ein Objektiv mit der kürzesten bekannt gewordenen Brennweite (0·9 mm, Auflösungsvermögen 2·2 mμ) bei Spannungen bis zu 70 kV für den praktischen Betrieb eingesetzt[2]),

[1]) M. v. Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildbetrieb. Z. Physik **115** (1940) 339.

[2]) M. v. Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Physik. Z. **43** (1942) 11.

eine Vakuumkamera für Aufnahmen bewegter Filme entwickelt[1]) und eine einfache Betriebsweise gefunden werden, um Feinstrahl-Elektronenbeugungsdiagramme[2]) mit Strahldurchmessern bis herab zu 1 μ von bestimmten Bezirken des Objektes herzustellen. Die Bezeichnung Universal-Elektronenmikroskop wird noch mehr gerechtfertigt und die Ausnutzung aller Forschungsmethoden der heutigen Anlage fast zu einer Lebensaufgabe durch die Tatsache, daß auch noch Kombinationen der aufgezählten Hilfseinrichtungen aussichtsreich sind. So ist beispielsweise die Verwendung der Objekterhitzungseinrichtung sowie auch der Stereoschwenkeinrichtung bei der Herstellung von normalen und Feinstrahl-Beugungsdiagrammen wertvoll. Zukunftsreiche Kombinationen folgen weiter aus der Verbindung der Objektreaktionskammereinrichtung mit der Objekterhitzungseinrichtung und mit Elektronenbeugung.

Das Objektreaktionskammer-Prinzip hat der Verfasser schon ausführlich in einer vor 2 Jahren erschienenen Buchveröffentlichung[3]) besprochen. Es besteht darin, daß in unmittelbarer Umgebung des Objektes ein Raum mit einem gegenüber dem Vakuum des Elektronenmikroskopes stark heraufgesetzten Gasdruck geschaffen wird, der in Richtung der Mikroskopachse eine möglichst kleine Ausdehnung haben muß. Das letztere ist notwendig, um zu verhindern, daß durch die Gasstrecke eine merkliche Streuung der abbildenden Elektronenstrahlung stattfindet. Die Abgrenzung des Reaktionskammerraumes gegenüber dem Hauptvakuum wird durch die Objektträgerblende einerseits und eine Hilfsblende andererseits bewirkt. Die Bohrungen der beiden Blenden haben Durchmesser von 0·1 mm und darunter. Ihr Strömungswiderstand ist so groß, daß auch schon ohne Überspannung der Blendbohrungen mit elektronendurchlässigen Folien die Gasabgabe in das Hauptvakuum ausreichend niedrig wird. Andererseits sind Bohrungen der genannten Werte noch als genügend groß zu betrachten, um bei der kleinen Apertur der Elektronenmikroskope die Abbildung nicht zu stören und um eine genügende Größe der Objektfläche selbst zu gewährleisten. In diesen abgetrennten Raum wird von außen während des Mikroskopbetriebes dasjenige Gas eingeleitet, dessen Reaktion mit der festen (eventuell auch der flüssigen) Objektsubstanz beobachtet werden soll.

[1]) Siehe Anm. 2, S. 61. [2]) M. v. Ardenne, Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. Z. Physik **1942**, im Druck. [3]) M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie. Springer 1940. S. 258.

Ausführung des Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer.

Der gegenüber der früher besprochenen Konstruktion wesentlich verbesserte neue Objektiveinsatz mit Objektreaktionskammer ist in Abb. 1 dargestellt. Der Einsatz umfaßt das ganze Objekt- und Objektivsystem des Mikroskopes und wird in üblicher Weise seitlich

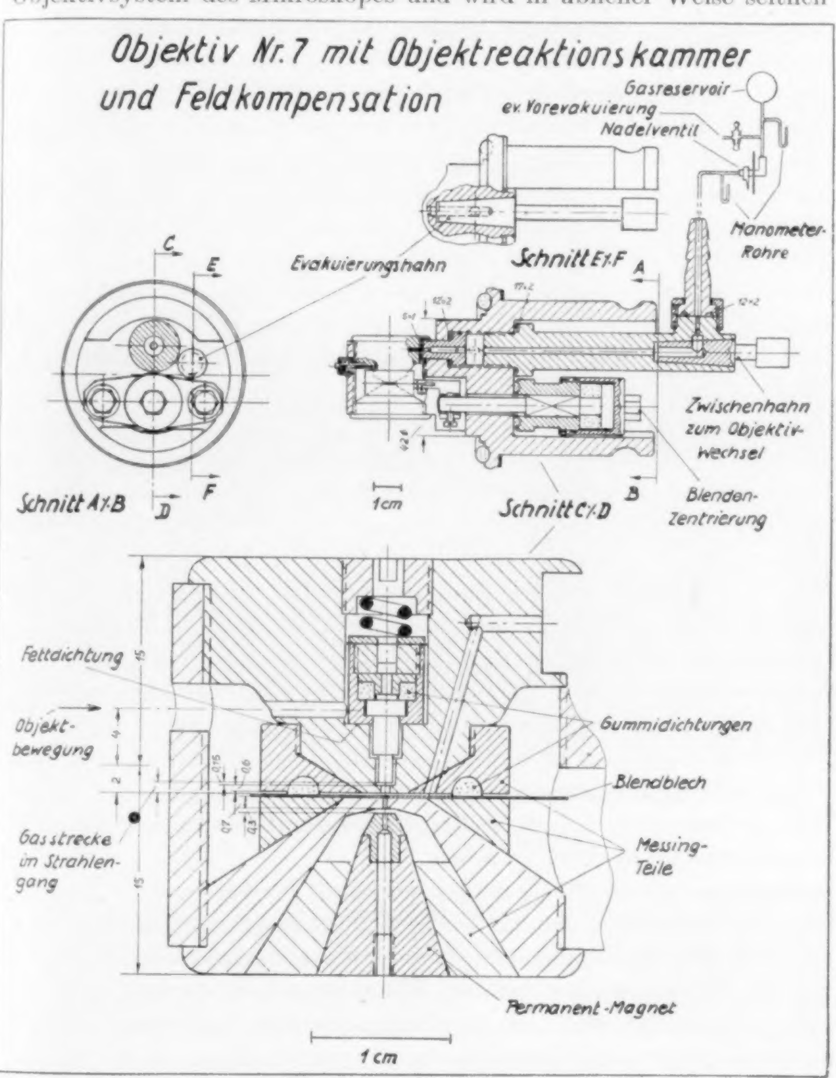


Abb. 1. Konstruktionsschema des Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer (und Feldkompensation).

in das Mikroskop eingebracht. Mit Rücksicht darauf, daß gerade die an der Grenze des Auflösungsvermögens liegenden feinsten Objektveränderungen bei Beginn von Reaktionen besonderes Interesse haben, ist das Objektiv selbst für eine Brennweite von 0·9 mm gebaut. Der aus elektronenoptischen Gründen zur Erhöhung der Feldkonzentration vorgesehene Einsatz mit Permanentmagnet soll im Rahmen dieser Mitteilung nicht näher besprochen werden. Erwähnt sei nur, daß das durch den Einsatz hervorgerufene magnetische Feld dem Streufeld der Hauptlinse entgegengesetzt gerichtet ist, so daß ein schnelleres Abklingen des Hauptlinsenfeldes bewirkt wird. Die eine Begrenzung der Objektreaktionskammer wird wieder durch die Bohrung des Objektträgers (50 μ) gebildet. Als zweite Begrenzung dient die beispielsweise 20 μ große Bohrung der Objektivblende, die nur 0·8 mm von der Stirnfläche des Objektträgers entfernt ist. Bei beiden Blenden ist der Bohrkanal etwa dreimal so lang wie der Bohrungsdurchmesser. Die von der abbildenden Elektronenstrahlung durchsetzte Strecke von erhöhtem Gasdruck liegt daher in der Größenordnung von nur 1 mm. Damit der Kammerraum nur über die beiden Blendkanäle mit dem Hauptvakuumraum in Verbindung steht, ist eine sorgfältige Abdichtung aller übrigen Kammerbegrenzungen gegen das Hauptvakuum vorgesehen. Um die Objektivblende von außen zentrieren zu können, erfolgt ihre Abdichtung mit Hilfe eines etwas nachgiebigen Gummiringes. Eine weitere Gummidichtung ist im Innern der Objektträgerpatrone zur Außenabdichtung des Objektträgers angebracht. Schließlich ist die Gleitfläche der Objektträgerpatrone, die die Objektbewegung erlaubt, als Planschliff-Fettdichtung ausgeführt. Die Gaszufuhr erfolgt über einen feinen Bohrkanal, der in den oberen Polschuh eingelassen ist, ohne dessen magnetische Rotationssymmetrie an den Polschuhspitzen zu stören. Das Ende dieses Kanales ist auf der Photographie Abb. 2 des teilweise auseinandergenommenen Polschuheinsatzes deutlich zu sehen.

Die Bedienung.

Zur Herbeiführung der gewünschten Gasdruckverhältnisse sind in dem Objekteinsatz selbst zwei Hähne eingebaut, die in Abb. 1 oben miteingezeichnet sind. Ein Evakuierungshahn dient dazu, den Anschlußkanal der Objektreaktionskammer unmittelbar mit dem Hauptvakuum des Mikroskopes zu verbinden. Erst dieser Hahn sichert, daß in kürzester Zeit eine vollständige Evakuierung der Reaktionskammer

stattfinden kann. Eine Evakuierung allein über die feinen Blendkanäle würde unerfreulich lange Pumpzeiten bedingen. Der zweite Hahn (Zwischenhahn) dient zum Abschluß des Gaszufuhrkanals bei Wechsel des Objekt-Objektivsystems und des Gasanschlusses. Das Gasreservoir wird zweckmäßig über ein Nadelventil angeschlossen. In der Anordnung Abb. 1 oben rechts sind weiterhin zwei kleine Quecksilber-

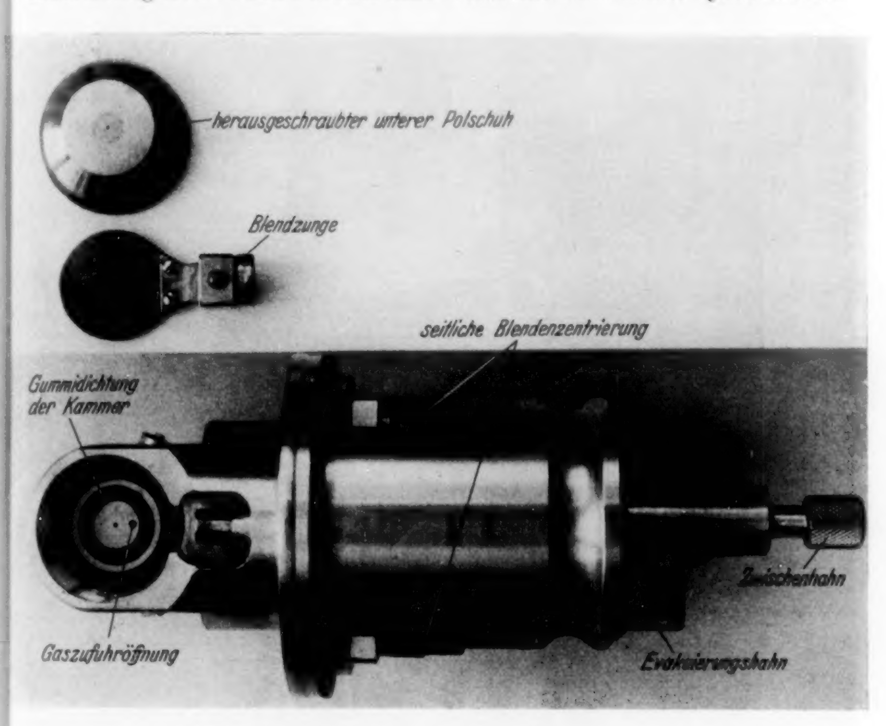


Abb. 2. Ansicht des Objektiveinsatzes und Blick auf die inneren Teile der Objektreaktionskammer.

manometer zur Gasdruckkontrolle und ein Hilfshahn zur eventuellen Vorevakuierung vorgesehen. Ein Blick auf den Objektiveinsatz mit Reaktionskammer im Mikroskop sowie auf das Gasreservoir sowie eines der Manometerrohre vermittelt die Photographie Abb. 3.

Die Bedienung geht folgendermaßen vor sich: Nach Einbringen des zu untersuchenden Objekts und des Objektivs in das Mikroskop und nach Anschluß der Gaszuführungsapparatur wird mit Hilfe des Evakuierungshahnes die Reaktionskammer und die Gaszuführungs-

leitung bis zum Nadelventil evakuiert. Anschließend wird der Evakuierungshahn geschlossen und damit das Reaktionskammersystem

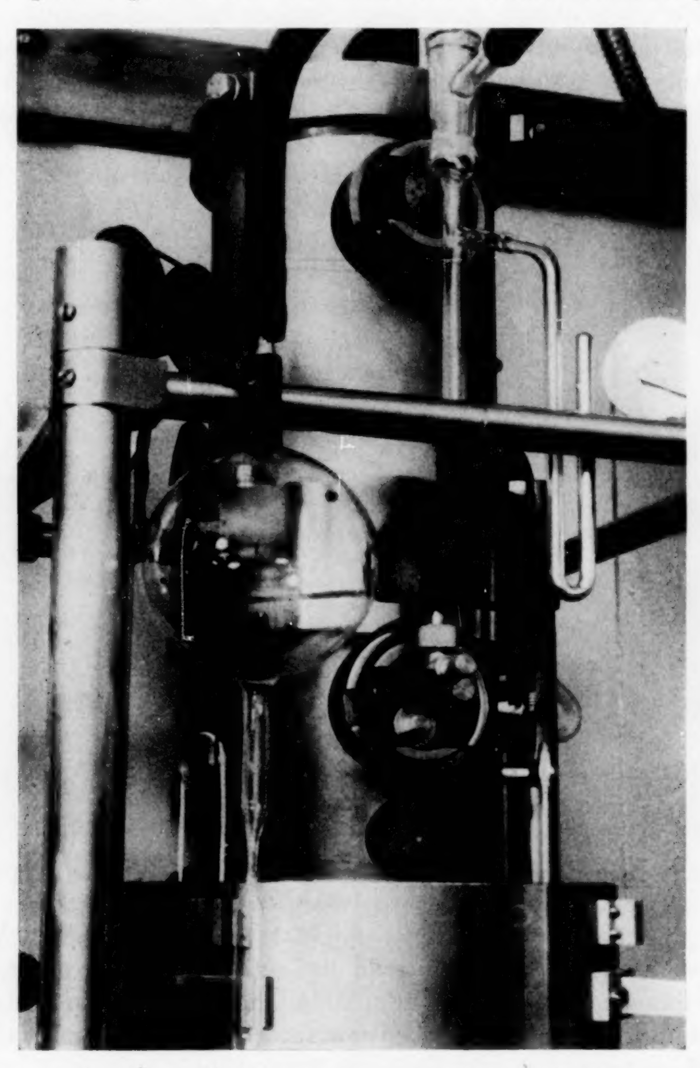


Abb. 3. Objektiv mit Objektreaktionskammer im Universal-Elektronenmikroskop.

vom Hauptvakuum des Elektronenmikroskopes getrennt. Durch Öffnen des Nadelventils läßt sich dann ein Gasdruck der jeweils gewünschten Größe herbeiführen.

Praktische Erfahrungen und Ergebnisse.

Für die laufende visuelle Kontrolle von Objektänderungen auf dem Leuchtschirm sowie für den Einsatz der Vakuumfilmkamera in Verbindung mit der Objektreaktionskammer ist es wichtig, daß

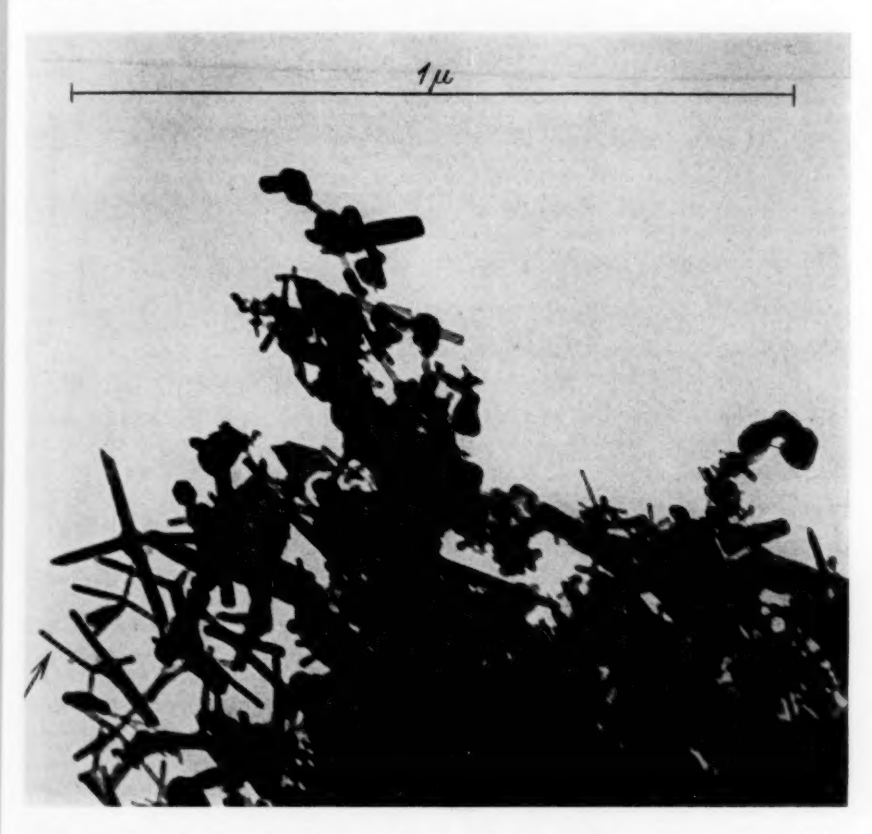


Abb. 4. Frische Zinkoxydkristalle aus dem Rauch eines Lichtbogens zwischen Zinkelektroden, aufgenommen mit dem Reaktionskammerobjektiv für 0·9 mm Brennweite (Vergrößerung 100000fach).

keine Unterbrechung des Mikroskopbetriebes während der Gaseinleitung in die Kammer zu erfolgen braucht. Praktische Erfahrungen zeigten, daß bei den angegebenen Blendabmessungen und bei der bestehenden Pumanlage des Mikroskopes (Leybold-Pumpe Modell E) der Gasdruck in der Kammer bis auf etwa 5 bis 10 Torr (je nach Gasart) erhöht werden darf, ohne daß Durchschläge

im Strahlerzeugungssystem zu einer zeitweiligen Abschaltung der Beschleunigungsspannung des Mikroskopes zwingen. Selbst bei Gasdrucken der genannten Höhe, die für die meisten Reaktionen ausreichen dürften, zeigt sich noch keine Abnahme der Bildqualität;

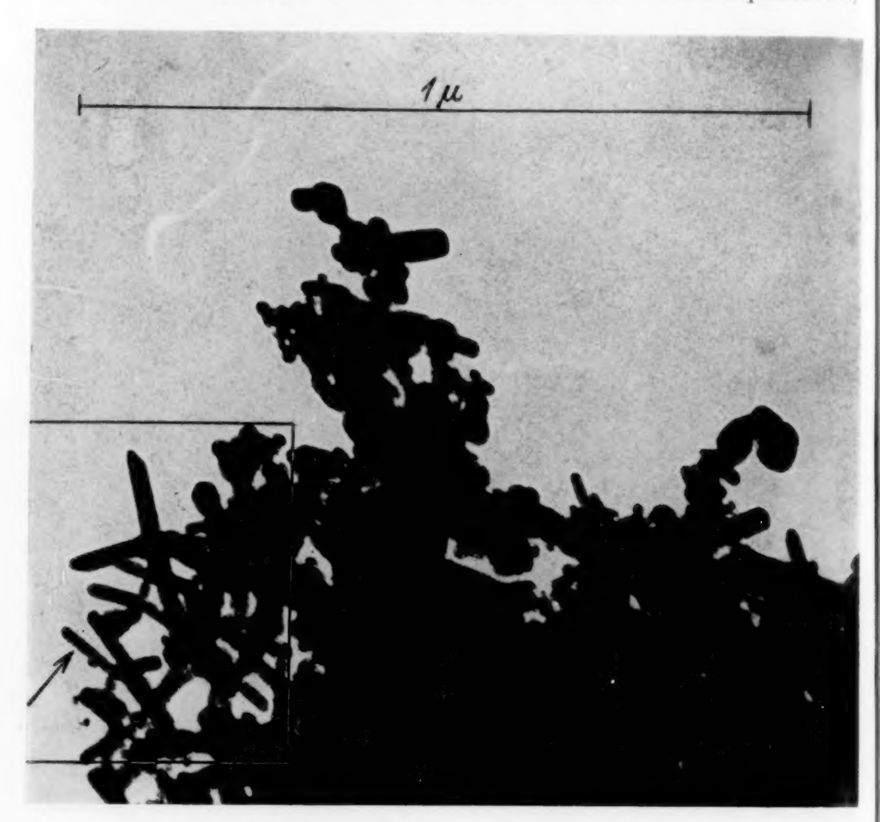


Abb. 5. Der Objektausschnitt von Abb. 4 nach 40 Minuten langer Einwirkung einer Ammoniak-Wasserdampf-Atmosphäre von 5 Torr in der Reaktionskammer. Durch das Fortschreiten der Reaktion, das auf dem Leuchtschirm laufend kontrolliert werden konnte, tritt unter anderem eine starke Verdickung der feinsten Kristallnadeln ein.

nur eine kaum merkbare Verringerung der Strahlintensität konnte bei Gaseinlaß beobachtet werden. Soll in besonders gelagerten Fällen ein Gasdruck benutzt werden, der wesentlich oberhalb 10 Torr liegt, so muß während der Gaseinwirkung der Mikroskopbetrieb unterbrochen werden. Man behält jedoch den Vorteil, daß das betreffende Objekt während der Untersuchung nicht an Luft gelangt.

Ein Bildpaar, das mit dem besprochenen Objektreaktionskammer-Objektiveinsatz gewonnen wurde, ist in Abb. 4 und 5 gebracht. Die erste Abbildung bringt frische Zinkoxydkristalle aus dem Rauch eines Lichtbogens zwischen Zinkelektroden. Genau der gleiche Objektausschnitt ist auf der weiteren Elektronenaufnahme nach 40 Minuten langer Einwirkung einer Ammoniak-Wasserdampf-Atmosphäre von 5 Torr aufgenommen. Die Veränderung wurde laufend auf dem Leucht-



Abb. 6. 200000fach vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.

schirm des Mikroskopes verfolgt. Durch das Fortschreiten der Reaktion tritt unter anderem eine starke Verdickung der feinsten Kristallnadeln ein. Beispielsweise wurde bei der markierten Kristallnadel im Gesichtsfeld links unten beobachtet, daß die ursprünglich 5 mμ dicke und 100 mμ lange Nadel sich verwandelte in eine Nadel von 12 mμ Dicke und etwa 95 mμ Länge. Bei genauerer Betrachtung wird, wie der vergrößerte Ausschnitt Abb. 6 erkennen läßt, deutlich ein Reaktionsmantel sichtbar, der den noch nicht ganz durchreagierten Kern umgibt. Eine Ausmessung der hoch vergrößerten Aufnahme ergibt

die verbliebene Kerndicke der Nadel zu 2 mμ und die Dicke des Reaktionsmantels zu 5 mμ. Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von etwa 50° bis 60° C. Die durch die Ammoniak-Wasserdampf-Einwirkung hervorgerufene Reaktionsschicht bei Zinkoxyd hat

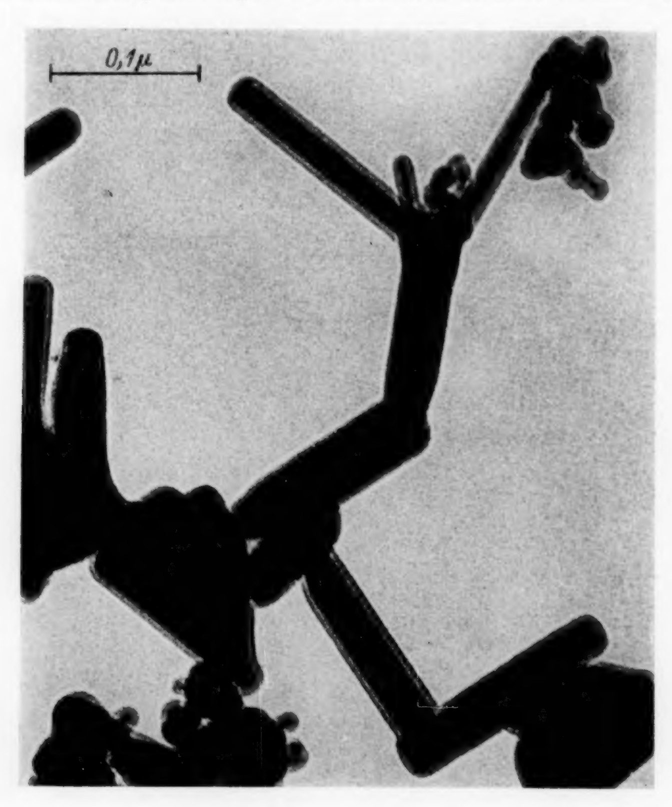


Abb. 7. Übergang von Zinkoxyd in basisches Zinkcarbonat nach 5 Minuten langer Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre von etwa 5 Torr bei Zimmertemperatur. Ein 4 mμ dicker Mantel des Reaktionsproduktes umgibt die noch unveränderten, durch ihre Dichte sich abhebenden Kristallkerne (Vergrößerung 200000fach).

ein ähnliches Aussehen wie die in Abb. 7 sichtbare Reaktionsschicht. Hier ist der Übergang von Zinkoxyd in basisches Zinkcarbonat nach 5 Minuten langer Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre von 5 Torr Druck bei Zimmertemperatur elektronenmikroskopisch festgehalten.

Die Hauptaufgabe der besprochenen Einrichtung dürfte die elektronenmikroskopische Untersuchung feinster Angriffe von Gasen

auf Oberflächen fester Stoffe, insbesondere auch organischer Substanzen, sein; beispielsweise die Untersuchung von Vorgängen an Katalysatoren ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Auch Kondensations- und Sublimationsvorgänge am Objektträgerrande oder auf einer Objektträgerfolie können mit der Reaktionskammereinrichtung laufend verfolgt werden. Eine interessante Variation würde darin bestehen, daß die Kammer so ausgestaltet wird, daß zwei verschiedene Gase im Kammerraum zusammentreffen. Auf diese Weise könnte unter anderem die Entstehung von Aerosolen sichtbar gemacht werden.

Zusammenfassung.

Konstruktion, praktische Ausführung und Bedienung eines Objektiveinsatzes mit Objektreaktionskammer für das Universal-Elektronenmikroskop werden beschrieben. Der neue Einsatz erlaubt *während des Mikroskopbetriebes* einen Gasdruck von 5 bis 10 Torr am Objekt aufrechtzuerhalten. Anschließend werden mit dem Reaktionskammerobjektiv erhaltene Ergebnisse mitgeteilt. Durch eine Variation der Kammerausführung können auch Wirkungen untersucht werden, die sich beim Zusammentreffen zweier verschiedener Gase am Ort des Objektes bzw. der Objektträgerfolie einstellen.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. THIESSEN, und Herrn Dozent Dr. GRAUE (am gleichen Institut) dankt der Verfasser für wertvolle Hinweise. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* hat die vorstehende Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln entscheidend gefördert.

Die zur Bildung von 1, 1, 2-Trichloräthan bzw. 1, 2-Dibromchloräthan führenden photochemischen Reaktionen zwischen Vinylchlorid und Chlor bzw. Brom.

Von

R. Schmitz und **H.-J. Schumacher.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 42.)

Die photochemische Reaktion zwischen Vinylchlorid und Chlor wird zwischen 40° und 60° C untersucht. Die Dunkelreaktion ist im angegebenen Temperaturgebiet zu vernachlässigen. Während der Bildung von Trichloräthan finden praktisch keine Substitutionsreaktionen statt.

Die Lichtreaktion ist eine homogene Kettenreaktion. Sie verläuft bei Vinylchloriddrucken oberhalb 70 mm nach der Gleichung $-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[Cl_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}$. Fremdgase sind ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C, einem Chlordruck von 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}95 \cdot 10^{10}$ $h\nu$/cm³ · sec $6 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$. Der Temperaturkoeffizient liegt etwas oberhalb 1. Sauerstoff wirkt stark hemmend. Eine sensibilisierte Oxydation findet nicht mit merklicher Geschwindigkeit statt. Es wird ein Reaktionsschema, das allen experimentellen Befunden gerecht wird, aufgestellt.

Die Reaktion mit Brom wurde zwischen 70° und 90° C im Licht der Wellenlänge 546 und 436 mμ untersucht. Die Dunkelreaktion kann hier bereits nicht mehr vernachlässigt werden. Während der Bildung von 1, 2-Dibromchloräthan finden Substitutionsreaktionen nicht in merklicher Weise statt.

Die Bromaddition im Licht erfolgt in homogener Reaktion. Die Geschwindigkeit folgt der Gleichung $-\frac{d[Br_2]}{dt} = k[Br_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2}$. Inerte Zusatzgase sind ohne Einfluß. Brom und das Reaktionsprodukt wirken jedoch in charakteristischer Weise schwach hemmend. Die Quantenausbeute bei 80° beträgt für je 100 mm V und Br_2 und einer absorbierten Lichtmenge von $2{\cdot}5 \cdot 10^{11}$ $h\nu$/cm³ · sec etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$. Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 0·85. Sauerstoff hemmt die Reaktion stark. Eine sensibilisierte Oxydation ist nicht feststellbar. Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt, daß dem der photochemischen Phosgenbildung bei tiefen Temperaturen weitgehend ähnelt.

Die vorliegende Arbeit bildet den Abschluß einer Reihe von systematischen Untersuchungen über die photochemische Halogenierung von einfachen Äthylenen.

Die Apparatur einschließlich der optischen Anordnung war die gleiche wie die bei der photochemischen Chlorierung und Bromierung

von Äthylen[1]) benutzte. Die Reindarstellung der zur Verwendung kommenden Gase Chlor, Brom und Difluordichlormethan ist ebenfalls in der angegebenen Arbeit beschrieben. Das Vinylchlorid wurde in einer Bombe von Fränkel & Landau bezogen und durch mehrmalige Fraktionierung im Vakuum zwischen $-80°$ und $-120°$ C gereinigt.

A. Die photochemische Bildung von 1, 1, 2-Trichloräthan aus Vinylchlorid und Chlor.

In Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, daß das für die Untersuchung der Reaktion geeignete Temperaturgebiet zwischen 40° und 60° C lag. Die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion war hier so gering, daß sie gegenüber der der photochemischen ohne weiteres vernachlässigt werden konnte. Da der Dampfdruck des Reaktionsproduktes 1, 1, 2-Trichloräthan $CH_2Cl-CHCl_2$ bei 40° nur etwa 50 mm Hg beträgt, kamen Temperaturen unterhalb von 40° C wegen des zu kleinen Umsatzes nicht in Betracht.

Die bei der Reaktion auftretenden Gesamtdruckabnahmen entsprachen sowohl bei Versuchen mit Chlor- als auch bei solchen mit Vinylchloridüberschuß den nach der Gleichung $CH_2=CHCl+Cl_2 =CH_2Cl\cdot CHCl_2$ zu erwartenden. Substitutionsreaktionen finden demnach unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht in merklichem Maße statt. Bei den Vorversuchen wurde ferner festgestellt, daß ein Zusatz von inertem Gas keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Die Versuche zeigten teilweise eine schwache Induktionsperiode, die auf Spuren von Sauerstoff bzw. sonstigen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die orientierenden Versuche zeigten bereits, daß die Quantenausbeute der Reaktion einen sehr hohen Wert, etwa 10^6 Moleküle/$h\nu$, besitzt. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $3{\cdot}1\cdot10^{13}$ $h\nu$/sec.

In den folgenden Tabellen bedeuten Cl_2, CF_2Cl_2 usw. die Drucke der Gase in mm Hg bei der Versuchstemperatur T. Vinylchlorid ist mit V abgekürzt. $\Sigma\Delta t$ ist die Versuchsdauer in Minuten, $\Sigma\Delta p$ die Gesamtdruckabnahme zur Zeit $\Sigma\Delta t$. Die Geschwindigkeit $\Delta p/\Delta t$ ist in mm/min angegeben. Ferner sind in den Tabellen noch die Licht-

[1]) H. Schmitz, H.-J. Schumacher und A. Jäger, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 281.

intensitäten J_0 und J' angeführt, wobei $J' = J_0 \cdot 0{\cdot}32$ ist. Die Konstanten k sind nach der Gleichnug

$$\Delta p / \Delta t = k \cdot [J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2] \quad (1)$$

von Punkt zu Punkt berechnet, wobei für $[Cl_2]$ die mittleren Chlordrucke und für $J_{abs.}$ die diesen Drucken entsprechende Lichtabsorption in Prozenten eingesetzt wurde.

Der Einfluß des Vinylchlorids und der Reaktionsprodukte.

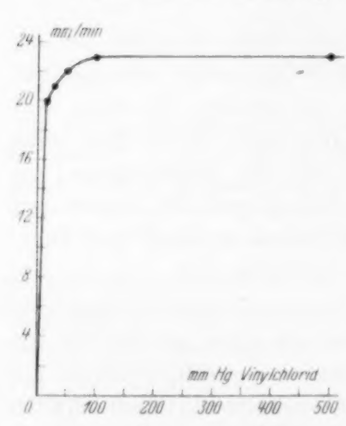


Abb. 1. Extrapolierte Anfangsgeschwindigkeiten von Versuchen mit je 100 mm Chlor und verschiedenen Vinylchloriddrucken. ($T = 60°$ C.)

Zur Ermittlung des Einflusses des Vinylchlorids auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche mit je 100 mm Chlor und Vinylchloriddrucken von 15 bis 500 mm durchgeführt.

In Abb. 1 sind die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten dieser Versuche in Abhängigkeit vom Vinylchloriddruck aufgezeichnet. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb von etwa 70 bis 100 mm Vinylchlorid unabhängig vom Druck des Vinylchlorids ist. Aus den folgenden Tabellen ist der Verlauf einiger Versuche (Nr. 27, 29, 30 und 32) bei 60° C im einzelnen zu ersehen.

Nr. 27. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 102{\cdot}4$ mm. $Cl_2 = 97{\cdot}8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
18 D[1])	2·8	—	—
0·33	9·5	20·1	7·7
0·83	17·6	16·2	7·1
1·5	26·5	13·4	6·9
2·0	31·7	10·4	6·2
3·0	40·9	9·2	6·4
4	47·3	6·4	5·5
5	52·8	5·5	5·6
7	60·6	3·9	5·0
9	66·2	2·8	4·6
11	70·0	1·9	3·9
16	76·4	1·3	3·5
21	80·5	0·7	2·7

Nr. 29. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 206{\cdot}3$ mm. $Cl_2 = 98{\cdot}7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6 D	0·3	—	—
0·5	8·7	16·8	6·2
1·0	18·2	19·0	8·2
1·5	25·9	15·4	7·8
2	32·6	13·4	7·8
3	42·7	10·1	7·1
4	49·9	7·2	6·4
5	56·0	6·1	6·6
7	64·5	4·3	6·1
9	70·4	3·0	5·7
11	74·5	2·0	5·1

[1]) D bedeutet „Dunkel“.

Nr. 30. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 496\cdot9$ mm. $Cl_2 = 95\cdot4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
12 D	1·0	—	—
0·5	9·7	17·4	6·9
1·0	18·6	17·8	8·2
1·5	25·7	14·2	7·7
2	31·9	12·4	7·7
3	41·4	9·5	7·1
4	49·2	7·8	7·4
5	55·0	5·8	6·9
7	63·3	4·2	6·4
9	69·4	3·0	6·4

Nr. 32. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 51\cdot9$ mm. $Cl_2 = 101\cdot1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
12 D	0·6	—	—
0·5	8·5	15·8	5·6
1·0	16·8	16·6	6·8
1·5	23·8	14·0	6·5
2	29·7	11·8	6·2
2·5	34·6	9·8	5·8
3	38·4	7·6	4·9
4	43·8	5·4	3·9
5	46·8	3·0	2·4
∞	50·7	—	—

Die nach Gleichung (I) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k liegen bei dem Versuch Nr. 32 (50 mm V) mit ihren ersten Werten (abgesehen von der Induktionsperiode) tiefer als bei den Versuchen Nr. 27, 29 und 30. Das war auch zu erwarten, da ja die Reaktionsgeschwindigkeit bei Vinylchloriddrucken unterhalb 70 bis 100 mm nicht mehr unabhängig von der Konzentration des Vinylchlorids ist. Aus demselben Grunde ist das Absinken der Konstanten innerhalb der Versuche Nr. 32 (50 mm V) und Nr. 27 (100 mm V) verständlich. Auffallend ist jedoch, daß auch bei den Versuchen Nr. 29 und 30 (200 und 500 mm V), bei denen der Vinylchloriddruck nicht unter 100 mm sinkt, die Konstanten langsam abfallen.

Zu einer Erklärung dieses Verhaltens haben wir die im folgenden beschriebenen Beobachtungen bei Versuchen mit Zusatz von Reaktionsprodukt herangezogen. Bei diesen Versuchen wurden etwa 50 mm Reaktionsprodukt durch Zusatz von Vinylchlorid und Chlor im Reaktionsgefäß hergestellt und dann nach Zufügen von neuem Vinylchlorid und Chlor (je 100 mm) die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Dabei zeigte sich, daß der Einfluß des Reaktionsproduktes stark von den Belichtungsbedingungen abhing, unter denen es hergestellt worden war. Waren zur Erreichung eines schnelleren Umsatzes bei der Herstellung des Reaktionsproduktes die Blau- und UV-Filter aus dem Strahlengang entfernt worden, so war die Geschwindigkeit nach Zufügen von neuem Vinylchlorid und Chlor um die Hälfte kleiner als bei einem entsprechenden Versuch ohne Zusatz von Reaktionsprodukt. War dagegen das Reaktionsprodukt mit demselben Licht, das bei den eigentlichen Messungen verwendet wurde, hergestellt worden, so war die Geschwindigkeit nur um etwa 10 bis 20% geringer als bei Versuchen ohne vorherigen Zusatz von Reaktionsprodukt.

Aus diesen Beobachtungen ist zu folgern, daß das Reaktionsprodukt $C_2H_3Cl_3$ selbst keinen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, sondern daß die Hemmung auf die Anwesenheit eines Produktes zurückzuführen ist, das sich in irgendwelchen Nebenreaktionen während des Versuches bildet. Diese Verunreinigung muß sich während des Belichtens, und zwar offenbar in besonders starkem Maße im UV-Licht, bilden, denn wie andere Versuche zeigten, hatte eine Unterbrechung des Versuches durch eine längere Dunkelzeit keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Das geringe Absinken der Konstanten innerhalb der Versuche, auch bei Vinylchloriddrucken oberhalb 100 mm ist demnach durch die hemmende Wirkung einer infolge von Nebenreaktionen gebildeten Verbindung zu erklären.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Zur Feststellung des Einflusses der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden Versuche ausgeführt, bei denen die Intensität des Lichtes durch vorgesetzte Drahtgitter auf das 0·32fache geschwächt wurde ($J' = J_0 \cdot 0{\cdot}32$). Da bei der Berechnung der Konstanten k nicht die absolute Intensität des Lichtes berücksichtigt wurde, muß sich bei einer Schwächung der Intensität J_0 auf $J' = J_0 \cdot 0{\cdot}32$ eine Konstante $k' = k \cdot 0{\cdot}32$ bzw. $k' = k \cdot \sqrt{0{\cdot}32} = k \cdot 0{\cdot}565$ ergeben, je nachdem, ob die Geschwindigkeit proportional $J^1_{\text{abs.}}$ oder mit $J^{1/2}_{\text{abs.}}$ verläuft. Ein Vergleich des im folgenden angeführten Versuches Nr. 45 (J'), für dessen Geschwindigkeitskonstante k' sich im Mittel ein Wert von $k' = k \cdot \sqrt{0{\cdot}32} = k \cdot 0{\cdot}56$ ergibt, mit Versuch Nr. 44 (J_0) zeigt, daß die Lichtintensität mit der Wurzel in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht. In der letzten Spalte des Versuches Nr. 45 ist jeweils der Wert des Quotienten k'/k angegeben.

Nr. 44. $T = 60°$ C. J_0. $V = 100{\cdot}0$ mm. $Cl_2 = 101{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
10 D	2·3	—	—
0·5	13·9	23·2	8·7
1·0	23·2	18·6	8·3
1·5	30·9	15·4	8·1
3	46·6	10·5	7·2
5	58·4	5·9	5·8

Nr. 45. $T = 60°$ C. J'. $V = 100{\cdot}2$ mm. $Cl_2 = 101{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k' \cdot 10^2$	k'/k
10 D	0·9	—	—	—
1	14·2	13·3	4·9	0·56
2	24·4	10·2	4·6	0·56
3	33·0	8·6	4·6	0·57
6	49·1	5·4	3·9	0·54
10	61·1	3·0	3·2	0·55

Der Einfluß des Chlors.

Es wurden Versuche mit je 100 mm Vinylchlorid und steigendem Chlordruck von 25, 50 und 100 mm Cl_2 durchgeführt. Die angegebenen

Versuche Nr. 39, 33 und 36 zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Chlordruck verläuft.

Nr. 39. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 99·8$ mm. $Cl_2 = 25·8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10 D	0·2	—	—
4	8·9	2·2	7·4
8	13·8	1·2	7·3
12	16·9	0·8	7·3
18	19·3	0·4	5·9
30	21·8	0·2	5·9

Nr. 33. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 100·4$ mm. $Cl_2 = 50·4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10 D	0·4	—	—
0·5	4·4	8·0	8·1
1·0	8·1	7·4	8·4
2·17	14·7	5·6	7·7
3·17	19·2	4·5	7·8
4·17	23·1	3·9	8·2
6·17	28·4	2·6	7·0
8·17	32·2	1·9	7·1
10·17	34·8	1·3	6·4
14·17	38·5	0·9	5·8
18·17	40·7	0·55	5·2

Nr. 36. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 99·3$ mm. $Cl_2 = 101·6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
10 D	1·0	—	—
0·5	9·3	16·6	5·9
1·0	18·6	18·6	7·7
1·5	26·3	15·4	7·4
2·0	32·6	12·6	7·0
3	42·2	9·6	6·4
4	49·4	7·2	5·8
5	54·8	5·4	5·2
7	62·9	4·1	4·9
9	68·5	2·8	4·4
11	72·6	2·1	4·0

Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses auf die Geschwindigkeit wurden Versuche mit Difluordichlormethan als inertem Zusatzgas gemacht. Die beiden folgenden Versuche Nr. 49 und 50 zeigen eindeutig, daß eine Erhöhung des Gesamtdruckes unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Nr. 49. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 118·4$ mm. $Cl_2 = 101·4$ mm.
$CF_2Cl_2 = 499·6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6 D	0·7	—	—
0·5	7·4	13·4	4·7
1	16·8	18·8	7·5
1·5	24·7	15·8	7·4
2	31·8	14·2	7·6
3	43·3	12·5	7·5
4	51·8	8·5	7·3
5	58·8	7·0	7·4

Nr. 50. $T = 60°$ C. J_0.
$V = 119·2$ mm. $Cl_2 = 100·8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
6 D	0·3	—	—
0·5	8·2	15·8	5·6
1	17·6	18·8	7·8
1·5	25·8	16·4	7·9
2	32·8	14·0	7·3
3	43·5	10·7	6·3
4	51·0	7·5	6·5
5	57·2	6·2	6·5

Die Quantenausbeute der Reaktion.

Aus den bisher angegebenen Versuchsergebnissen folgt, daß die photochemische Bildung von 1,1,2-Trichloräthan aus Vinylchlorid und Chlor bei Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm Hg nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[C_2H_3Cl_3]}{dt}=k\cdot[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]$$

verläuft. Bei Vinylchloriddrucken unterhalb von etwa 70 mm Hg geht auch die Konzentration des Vinylchlorids in die Geschwindigkeitsgleichung ein.

Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt nach den vorliegenden Ergebnissen bei 60°, einem Chlordruck von 100 mm, Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}95\cdot10^{10}$ $h\nu/\text{cm}^3\cdot\text{sec}$ $6\cdot10^5$ Moleküle/$h\nu$.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 40° C ausgeführt. Zwei dieser Versuche sind im folgenden angegeben.

Nr. 6. $T=40°$ C. J_0. $V=205{\cdot}0$ mm. $Cl_2=97{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k\cdot10^2$
5 D	0·1	—	—
0·5	4·7	9·2	3·3
1	13·2	17·0	6·7
1·5	20·5	14·6	6·6
2	27·2	13·4	6·9
2·5	33·0	11·6	6·8
3	37·6	9·2	6·1

Nr. 25. $T=40°$ C. J_0. $V=101{\cdot}5$ mm. $Cl_2=49{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k\cdot10^2$
16 D	0·4	—	—
0·5	4·3	7·8	7·8
1	8·0	7·4	8·5
2	13·3	5·3	7·1
3	17·5	4·2	6·9
4	21·1	3·6	7·0
6	25·7	2·3	5·6
8	29·5	1·9	6·0
10	32·5	1·5	6·0

Aus dem Vergleich dieser Versuche mit den entsprechenden Versuchen bei 60° C (Nr. 29 und 33) ist ersichtlich, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion nahe bei 1 liegt und schwach positiv ist. Die hohe Quantenausbeute läßt dieses Ergebnis von vornherein erwarten. Eine genauere Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde nicht durchgeführt.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Wie bereits bei den Vorversuchen erwähnt wurde, hemmt Sauerstoff selbst in geringen Spuren die Reaktion sehr stark. Bei Zusatz von etwa 1 mm Sauerstoff wird die Reaktion völlig unterdrückt.

Auch nach mehrstündigem Belichten tritt keine merkliche Druckabnahme ein. Versuche mit Zusatz von 100 mm Sauerstoff zeigten nach mehrstündigem Belichten mit verstärktem Licht keine Druckabnahme, eine sensibilisierte Oxydation tritt demnach nicht bzw. nur mit außerordentlich geringer Quantenausbeute auf.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die photochemische Chlorierung von Vinylchlorid verläuft in homogener Reaktion bei Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 bis 100 mm nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[C_2H_3Cl_3]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]. \qquad \text{(I)}$$

Bei kleineren Vinylchloriddrucken geht auch die Konzentration des Vinylchlorids in die Gleichung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Gesamtdruck und vom Zusatz inerter Fremdgase unabhängig.

2. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt bei 60°, einem Chlordruck von 100 mm *Hg*, Vinylchloriddrucken oberhalb von etwa 70 mm *Hg* und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}95 \cdot 10^{10}$ $h\nu$/sec $\cdot$ cm³ $6 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$.

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, wie es bei der hohen Quantenausbeute zu erwarten ist, nur sehr wenig oberhalb von 1.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Eine sensibilisierte Oxydation tritt mit merklicher Geschwindigkeit nicht auf.

Die photochemische Chlorierung des Vinylchlorids verläuft nach dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz, das bereits bei der Chlorierung einiger anderer Äthylene (trans- und cis-Dichloräthylen[1]), Trichloräthylen[2]), Tetrachloräthylen[3])) gefunden wurde.

Der Reaktionsmechanismus für die Chlorierung des Vinylchlorids wird demnach analog dem der anderen angeführten Reaktionen sein. Er lautet:

$$\begin{aligned}
&(1) \quad Cl_2 + h\nu = Cl + Cl.\\
&(2) \quad Cl + C_2H_3Cl = C_2H_3Cl_2.\\
&(3) \quad C_2H_3Cl_2 + Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + Cl.\\
&(4) \quad 2\,C_2H_3Cl_2 = C_2H_3Cl_3 + C_2H_3Cl.
\end{aligned}$$

[1]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285, 455. [2]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 455. [3]) K. Schott und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 107.

Das Reaktionsschema führt zu dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[C_2H_3Cl_3]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]. \tag{II}$$

Mit $k_3/\sqrt{k_4} = k$ geht diese Gleichung in die experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgleichung (I) über.

Aus der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient von k nahezu 1 ist, folgt, daß $q = q_3 - {}^1/_2\, q_4$ nur wenig größer als Null ist, d. h. q_4 dürfte um nur weniges (einige kcal) kleiner als $2\,q_3$ sein.

Aus der starken Sauerstoffhemmung, die ja durch eine Konkurrenzreaktion des Sauerstoffs mit Reaktion (3) bedingt ist, folgt, daß $k_{3_{O_2}} \gg k_{3_{Cl_2}}$ ist. Falls sich die sterischen Faktoren beider Reaktionen nicht wesentlich unterscheiden, so muß dieser Unterschied durch die Aktivierungsenergien bedingt sein. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten sicher um einen Faktor von 10^4 oder mehr unterscheiden, so muß $q_3 \geq 6$ kcal und demgemäß $q_4 \geq 10$ kcal sein.

B. Die photochemische Bildung von 1, 2-Dibromchloräthan aus Vinylchlorid und Brom.

Die Reaktion wurde bei 70°, 80° und 90° C untersucht. Bei der Temperatur von 80° C, bei der die Mehrzahl der Versuche ausgeführt wurde, beträgt der Dampfdruck des Reaktionsproduktes 1, 2-Dibromchloräthan etwa 40 mm. Substitutionsreaktionen, deren Geschwindigkeiten offenbar um mehrere Größenordnungen unter denen der Additionsreaktion liegen, fanden ebenso wie bei der Chlorierung des Vinylchlorids nicht in merklicher Weise statt. Die Gesamtdruckabnahmen entsprachen stets einer nach der Gleichung $CH_2=CHCl + Br_2 = CH_2Br-CHClBr$ ablaufenden Bruttoreaktion.

Die Untersuchung der photochemischen Bromierung wurde dadurch erschwert, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen die thermische Reaktion zwischen Vinylchlorid und Brom bereits eine Geschwindigkeit besitzt, die gegenüber der der photochemischen Reaktion nicht mehr zu vernachlässigen ist. Wie Versuche zeigten, war die Geschwindigkeit dieser thermischen Reaktion vom Bromdruck stärker abhängig als vom Druck des Vinylchlorids.

Um die wahre Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion zu ermitteln, wurde bei den Versuchen derart vorgegangen, daß nach jeder Belichtung die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion gemessen wurde. Außerdem wurde mit Hilfe einer zweiten Stoppuhr

die Zeit vom Beginn der Belichtung bis zum Zeitpunkt der Druckablesung gemessen. Die letztere Messung mußte deswegen gemacht werden, weil ja nach Aufhören der Belichtung eine gewisse Zeit zur Einstellung des Manometers gebraucht wird und in diesem Zeitraum noch eine Druckabnahme infolge thermischer Reaktion erfolgt. Aus den erhaltenen Werten läßt sich in einfacher Weise die wahre Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion ermitteln.

In den Versuchstabellen sind die verschiedenen Messungen durch entsprechende Indices gekennzeichnet, und zwar bedeuten: Δt_D die Dunkelzeit, Δt_L die Belichtungszeit und $\Delta t_{\mathrm{Abl.}}$ die Zeit von Beginn der Belichtung bis zur Druckablesung. Die übrigen Bezeichnungen in den Tabellen haben dieselbe Bedeutung wie die in der Arbeit über die Chlorierung (S. 73) angegebenen. Die Geschwindigkeitskonstanten k wurden von Punkt zu Punkt nach der Gleichung:

$$\Delta p / \Delta t = k \cdot [Br_2][J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2}$$

berechnet.

Um die Tabellen nicht zu umfangreich zu gestalten, wurden bei dem größeren Teil der Versuche, bei denen die Dunkelreaktion berücksichtigt werden mußte, lediglich die errechneten mittleren Brom- und Vinylchloriddrucke und die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion angegeben.

Vorversuche zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Zusatz inerter Fremdgase, wie Kohlendioxyd und Frigen, ist. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Ferner war bereits aus den Vorversuchen zu ersehen, daß die Quantenausbeute der Bromierung einen ähnlich hohen Wert, etwa 10^5 Moleküle/$h\nu$, wie die der Chlorierung hat. Bei den Versuchen wurde Licht der Wellenlänge 436 und 546 mμ verwendet. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $3{\cdot}4 \cdot 10^{13}$ $h\nu$/sec (436 mμ) und $1{\cdot}5 \cdot 10^{14}$ $h\nu$/sec (546 mμ).

Der Einfluß des Vinylchlorids.

Der Einfluß des Vinylchlorids ist aus den Versuchen Nr. 2 und 7 (436 mμ) bzw. 48 und 51 (546 mμ) zu ersehen. Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Wurzel des Vinylchloriddruckes verläuft. (Bei den Versuchen Nr. 48 und 51 war die Dunkelreaktion zu vernachlässigen.) Infolge der verschiedenen Intensität des Lichtes (436 und 546 mμ) unterscheiden sich die Konstanten der Versuche Nr. 2 und 7 von denen der Versuche Nr. 48 und 51.

Nr. 2. $T = 80°$ C. J_0. 436 mμ. $Br_2 = 53·2$ mm. $V = 107·1$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{Abl.}$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t_D$	$\Delta p/\Delta t_L$	$k \cdot 10^3$
1	—	—	4·7	4·7	—	—
—	0·33	1	23·3	(3·4)	45·6	12·0
1	—	—	25·3	2·0	—	—
—	0·33	1	34·9	(1·6)	24·0	12·6
1	—	—	36·0	1·1	—	—
—	0·5	1	43·3	(1·0)	12·6	13·7
1	—	—	44·1	0·8	—	—

$k_{Mittel} = 12·8 \cdot 10^{-3}$

Nr. 7. $T = 80°$ C. J_0. 436 mμ. $Br_2 = 50·5$ mm. $V = 200·0$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{Abl.}$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t_D$	$\Delta p/\Delta t_L$	$k \cdot 10^3$
0·5	—	—	3·0	6·0	—	—
—	0·25	0·5	21·9	(5·0)	65·4	12·7
0·5	—	—	24·1	4·4	—	—
—	0·25	0·5	34·0	(3·6)	32·4	12·5
0·5	—	—	35·2	2·4	—	—
—	0·27	0·5	40·8	(1·8)	17·6	13·7
0·5	—	—	41·3	1·0	—	—

$k_{Mittel} = 13·0 \cdot 10^{-3}$

Nr. 48. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 13·6$ mm. $V = 25·3$ mm.

Δt	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
0·52	2·0	3·9	15·3
0·77	4·1	2·7	14·2
1·0	5·9	1·8	13·7
1·5	7·8	1·3	14·4
2·5	9·5	0·7	13·2

$k_{Mittel} = 14·2 \cdot 10^{-3}$

Nr. 51. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 13·9$ mm. $V = 500·3$ mm.

Δt	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
2 D	0·5	—	—
0·25	4·0	14·0	13·8
0·30	7·0	10·0	15·8
0·42	9·4	5·8	16·1
0·58	11·1	2·9	16·2
0·67	12·0	1·3	13·7
	13·8	—	—

$k_{Mittel} = 15·1 \cdot 10^{-3}$

Der Einfluß der Lichtintensität.

Den Einfluß der Lichtintensität zeigen die beiden Versuche Nr. 3 und 11. Bei Versuch Nr. 11 wurde das Licht durch ein Drahtgitter auf das 0·32fache ($J' = J_0 \cdot 0·32$) geschwächt. Die Konstante k bei diesem Versuch beträgt im Mittel $7·3 \cdot 10^{-3}$, bei Versuch Nr. 3 $12·4 \cdot 10^{-3}$. Da $7·3/12·4 = 0·59 \sim \sqrt{0·32}$ ist, folgt daraus, daß die Lichtintensität mit der Wurzel in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht.

Nr. 3. $T = 80°$ C. J_0. 436 mμ.
$Br_2 = 52·3$ mm. $V = 48·6$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44·4	40·7	32·4	11·6
32·6	28·9	19·8	11·8
24·0	20·3	12·6	12·7
17·1	13·4	6·6	12·4
12·2	8·5	3·8	13·8

$k_{\text{Mittel}} = 12·4 \cdot 10^{-3}$

Nr. 11. $T = 80°$ C. J'. 436 mμ.
$Br_2 = 50·2$ mm. $V = 50·8$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44·5	45·1	20·4	7·0
35·0	35·6	15·1	7·5
27·0	27·6	10·1	7·6
20·4	21·0	6·1	7·3
15·4	16·0	3·8	7·2

$k_{\text{Mittel}} = 7·3 \cdot 10^{-3}$

Der Einfluß des Broms, inerter Fremdgase und des Reaktionsproduktes.

Zur Ermittlung des Bromeinflusses wurden Versuche mit je 50 mm Vinylchlorid und Bromdrucken von 20, 50 und 100 mm durchgeführt. Im folgenden ist eine Versuchsreihe dieser Art angeführt (Versuche Nr. 26, 28 und 27).

Nr. 26. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ.
$Br_2 = 20·8$ mm. $V = 51·4$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18·5	49·1	10·8	17·4
14·6	45·2	8·4	19·7
11·2	41·8	5·3	19·0
8·3	38·9	3·6	20·5

$k_{\text{Mittel}} = 19·2 \cdot 10^{-3}$

Nr. 28. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ.
$Br_2 = 50·2$ mm. $V = 51·4$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
44·7	45·9	31·5	15·1
36·4	37·6	22·8	15·9
29·4	30·6	15·6	16·3
23·6	24·8	10·4	16·6
18·8	20·0	6·3	15·4

$k_{\text{Mittel}} = 15·9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 27. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 98·4$ mm. $V = 51·0$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
86·7	39·3	56·6	12·4
74·9	27·5	38·7	12·2
65·7	18·3	26·8	12·2
58·2	10·8	18·3	12·9

$k_{\text{Mittel}} = 12·4 \cdot 10^{-3}$

Aus diesen Versuchen läßt sich ersehen, daß die nach der Gleichung

$$\Delta p/\Delta t = k\,[Br_2]\,[J_{\text{abs.}}]^{1/2}\,[V]^{1/2} \tag{I}$$

berechneten Geschwindigkeitskonstanten k innerhalb eines Versuches konstant sind, womit also die Richtigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes, d. h. Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem Bromdruck sichergestellt zu sein scheint. Auffallend ist jedoch, daß die Konstanten bei Versuchen mit verschiedenem Bromdruck verschiedene Werte haben. Sie fallen mit steigendem Bromdruck. Aus dieser Tatsache auf eine Bromabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Form

$\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'}$ zu schließen, ist jetzt nicht möglich; denn bei Richtigkeit dieser Annahme müßten die nach Gleichung (I) berechneten Konstanten innerhalb eines Versuches mit abnehmendem Bromdruck ansteigen, während sie ja tatsächlich konstant sind. Rechnet man andererseits mit dem Ausdruck $\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'}$, so fallen die Konstanten innerhalb eines Versuches stark ab. Auf Grund dieser Tatsache wird man dazu angehalten, das Verhalten der Konstanten durch einen spezifischen, physikalischen, hemmenden Druckeinfluß des Broms und einen gleich großen Einfluß des Reaktionsproduktes zu erklären. Da die Summe des Broms und des Reaktionsproduktes während eines Versuches konstant bleibt, ist die Konstanz der nach (I) berechneten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb des gleichen Versuches verständlich. Daß die Überlegungen begründet sind, geht aus den Versuchen mit Zusatz von Reaktionsprodukt hervor.

Zunächst sei ein Versuch (29) mit 20 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid ohne jeden Zusatz angeführt. Seine Geschwindigkeitskonstante hat im Mittel den Wert $15{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. In Versuch Nr. 31, der mit denselben Mengen Brom und Vinylchlorid, aber einem Zusatz von 35 mm Reaktionsprodukt, durchgeführt wurde, ist der Mittelwert der Konstanten auf $11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ gesunken. Das Reaktionsprodukt — es wurde durch Umsatz entsprechender Mengen Brom und Vinylchlorid im Reaktionsgefäß hergestellt — wirkt also hemmend. Wenn nun das Reaktionsprodukt einen gleich großen (physikalischen) Druckeinfluß wie das Brom hat, so muß ein Versuch mit 55 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid, aber ohne vorherigen Zusatz von Reaktionsprodukt, dieselbe Geschwindigkeitskonstante k wie Versuch Nr. 31 haben. Versuch Nr. 32 zeigt, daß dies innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall ist. k beträgt $10{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$.

Nr. 29. $T = 90°$ C. J'. 546 mμ.
$Br_2 = 19{\cdot}7$ mm. $V = 48{\cdot}0$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
17·5	45·8	8·4	15·3
14·4	42·7	6·0	15·4
11·6	39·9	5·0	17·9
9·5	37·8	2·8	13·5

$k_{\text{Mittel}} = 15{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 31. $T = 90°$ C. J'. 546 mμ.
$Br_2 = 21{\cdot}4$ mm. $V = 52{\cdot}0$ mm.
$C_2H_3ClBr_2 = 36{\cdot}5$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
19·7	50·5	9·3	(13·7)
16·8	47·6	6·5	12·4
13·9	44·7	4·8	12·3
11·3	42·1	3·0	10·8
9·1	39·9	2·1	10·6

$k_{\text{Mittel}} = 11{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 32. $T = 90°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 56·0$ mm. $V = 50·9$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
51·3	46·2	28·8	11·5
42·8	37·7	20·6	11·9
36·0	30·9	13·8	9·4
30·5	25·4	9·5	10·6
26·3	21·2	7·8	11·6
			$k_{\text{Mittel}} = 11·0 \cdot 10^{-3}$

Zur weiteren Untersuchung der Reaktion waren nun noch Versuche über den Einfluß inerter Fremdgase auszuführen. Als Zusatzgase wurden Difluordichlormethan und Kohlensäure verwendet. Die Versuche ergaben, daß keines der beiden Zusatzgase einen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Als Beispiele sind die Versuche Nr. 36 und 37 (Zusatz von CF_2Cl_2) angeführt.

Nr. 36. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 20·9$ mm. $V = 49·4$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18·6	47·1	10·5	17·4
14·6	43·1	8·6	21·1
11·5	40·0	4·3	15·2
8·9	37·4	3·5	18·6
6·7	35·2	1·9	16·0
			$k_{\text{Mittel}} = 17·6 \cdot 10^{-3}$

Nr. 37. $T = 80°$ C. J'. 546 mμ. $Br_2 = 20·9$ mm. $V = 49·6$ mm. $CF_2Cl_2 = 420·2$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
18·9	47·6	10·2	16·0
14·9	43·6	7·7	18·0
11·4	40·1	5·5	19·3
8·4	37·1	3·5	20·1
6·0	34·7	1·9	19·7
			$k_{\text{Mittel}} = 18·6 \cdot 10^{-3}$

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Bromierung des Vinylchlorids läßt sich durch eine Geschwindigkeitsgleichung von der Form

$$\Delta p/\Delta t = k \cdot [Br_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2}$$

beschreiben. Inerte Zusatzgase, wie Frigen und Kohlensäure, sind ohne merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit, dagegen besitzen Brom und das Reaktionsprodukt einen gleich großen spezifischen (physikalischen) Einfluß, der sich in einer Hemmung der Geschwindigkeit bemerkbar macht. Da sich die Summe des Broms und des Reaktionsproduktes innerhalb eines Versuches nicht ändert, sind die nach Gleichung (I) berechneten Werte für k innerhalb des Versuches konstant. Sie besitzen jedoch bei Versuchen mit verschiedenem Bromdruck verschiedene Werte. Die Konstante k in Gleichung (I) läßt sich demnach in der Form $k = k'/k''$ beschreiben, wobei k'' eine Funktion von $[M] = [Br_2 + \text{Reaktionsprodukt}]$ ist.

Die Quantenausbeute.

Die Reaktion hat bei 80° C, Brom- und Vinylchloriddrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $2·5 \cdot 10^{11}$ $h\nu/cm^3 \cdot sec$ für die Wellenlänge 436 $m\mu$ eine Quantenausbeute von $1·8 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$. Für die Wellenlänge 546 $m\mu$ beträgt sie bei einer absorbierten Lichtmenge von $2·6 \cdot 10^{11}$ $h\nu/cm^3 \cdot sec$ $1·9 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$. Die Quantenausbeute hat demnach für beide Wellenlängen innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen Wert.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion wurde aus bei 70° und 90° C ausgeführten Versuchen bestimmt. Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Bromdruck müssen zu seiner Bestimmung Versuche mit gleichem Bromdruck herangezogen werden. Die Versuche wurden mit je 40 mm Brom und 50 mm Vinylchlorid ausgeführt (Versuche Nr. 17 und 19).

Nr. 17. $T = 90°$ C. J_0. 436 $m\mu$.
$Br_2 = 41·0$ mm. $V = 51·9$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
35·7	46·6	27·2	11·5
27·3	38·2	19·5	12·3
20·6	31·5	12·8	12·4
15·1	26·0	7·8	12·3
11·4	22·3	4·4	10·8

$k_{Mittel} = 11·9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 19. $T = 70°$ C. J_0. 436 $m\mu$.
$Br_2 = 40·6$ mm. $V = 52·7$ mm.

Br_2	V	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^3$
34·4	46·5	35·5	15·7
25·4	37·5	23·2	16·0

$k_{Mittel} = 15·9 \cdot 10^{-3}$

Die Versuche zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Der Mittelwert von $k_{90°}$ beträgt $11·5 \cdot 10^{-3}$, der von $k_{70°}$ $16·0 \cdot 10^{-3}$. Der Temperaturkoeffizient hat demnach den Wert $\sqrt{\frac{11·5}{16·0}} = 0·85$.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Sauerstoff hemmt selbst in geringen Mengen die photochemische Reaktion sehr stark. Die Dunkelreaktion wird weniger beeinflußt. Um zu prüfen, ob eine sensibilisierte Oxydation auftritt, wurde ein Versuch mit 18 mm Brom, 117 mm Sauerstoff und 350 mm Vinylchlorid ausgeführt. Aus dem Strahlengang waren alle Filter, Blende und Mattscheibe herausgenommen worden, so daß die Lichtintensität mindestens 100mal stärker als die bei den bisherigen Versuchen ver-

wendete war. Nach 3stündigem Belichten betrug die Druckabnahme 14 mm, nach 6 Stunden 25 mm. An den Wänden des Reaktionsgefäßes hatte sich, wahrscheinlich infolge Polymerisation des Vinylchlorids, ein weißer Beschlag gebildet. Die zu große Druckabnahme dürfte hierdurch bedingt sein. Der Verlauf des Versuches zeigt, daß eine sensibilisierte Oxydation des Vinylchlorids nicht in merklichem Maße stattgefunden haben kann.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die photochemische Bromierung des Vinylchlorids verläuft nach Berücksichtigung der bei Temperaturen oberhalb 60° C bereits merklichen Dunkelreaktion in homogener Reaktion nach dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[C_2H_3ClBr_2]}{dt} = k[Br_2][J_{abs.}]^{1/2}[C_2H_3Cl]^{1/2}. \qquad (I)$$

Die Werte für k sind innerhalb eines Versuches konstant, fallen jedoch mit steigendem Bromdruck und Zusatz von Reaktionsprodukt, während Zusatz von inertem Fremdgas ohne Einfluß ist. Aus diesem Verhalten wurde geschlossen, daß sowohl Brom als auch das Reaktionsprodukt einen gleich großen spezifischen „physikalischen" Druckeinfluß ausüben. Die Konstante k läßt sich in der Form $k = k'/k''$ ausdrücken, wobei k'' eine Funktion der Summe von Brom und Reaktionsprodukt ist. Da diese Summe innerhalb eines Versuches konstant bleibt, so hat demnach auch $k = k'/k''$ für jeden Versuch einen konstanten Wert.

2. Die Quantenausbeute der Reaktion ist für die Wellenlängen 436 mμ und 546 mμ praktisch die gleiche. Sie hat bei 80°, Brom- und Vinyldrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $2{\cdot}5 \cdot 10^{11}$ $h\nu$/cm³ · sec einen Wert von $2 \cdot 10^5$ Molekülen/$h\nu$.

3. Der Temperaturkoeffizient, der aus Versuchen mit gleichen Bromdrucken bei 70° und 90° C bestimmt wurde, beträgt für 10° Temperaturerhöhung 0·85.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion stark. Eine sensibilisierte Oxydation tritt nicht mit merklicher Geschwindigkeit auf.

Es ist naheliegend, bei der Deutung des Geschwindigkeitsgesetzes auf das Phosgenschema zurückzugreifen, denn die Geschwindigkeitsgleichung (I) stimmt mit der für die photochemische Phosgenbildung bei tiefen Temperaturen geltenden Formel überein. Man wird dann zu folgendem Mechanismus geführt.

1. $Br_2 + h\nu = 2\,Br$.
2. 3. $Br + C_2H_3Cl \rightleftarrows C_2H_3ClBr$ eingestelltes Gleichgewicht.
4. $C_2H_3ClBr + Br_2 = C_2H_3ClBr_2 + Br$.
5. $C_2H_3ClBr + Br = C_2H_3Cl + Br_2$.

Dieses Reaktionsschema führt zwar zu einem Geschwindigkeitsgesetz von der Form der Gleichung (I), nämlich zu der Gleichung

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} K_{2 \rightleftarrows 3}^{1/2}} [Br_2][J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2},$$

es erklärt aber nicht den spezifischen Einfluß des Broms und des Reaktionsproduktes, d. h. die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Summe der Konzentrationen beider Substanzen. Da die beiden Gase hemmend wirken, liegt die Annahme nahe, daß sie in spezifischer Weise den Kettenabbruch begünstigen. Nimmt man außer dem Kettenabbruch (5) noch einen zusätzlichen Kettenabbruch nach

$$C_2H_3ClBr + Br + M = C_2H_3ClBr_2 + M \qquad (5a)$$

an, wobei für M sowohl das Reaktionsprodukt als auch Brom zu setzen ist, so erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz von der Form

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_{5a}^{1/2} K_{2 \rightleftarrows 3}^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\frac{k_5}{k_{5a}} + [M]}} [Br_2][J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2}.$$

$$[M] = [Br_2 + \text{Reaktionsprodukt}].$$

Für $\frac{k_4}{k_{5a}^{1/2} \cdot K_{2 \rightleftarrows 3}^{1/2}} = k'$ und $\sqrt{\frac{k_5}{k_{5a}} + [M]} = k''$

geht die obige Gleichung in das experimentell gefundene Gesetz

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{k'}{k''}[Br_2][J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2}[V]^{1/2}$$

über.

Die Einführung von Reaktion (5a), die lediglich dazu dient, den Einfluß des Broms und des Reaktionsproduktes zu erklären, besagt nichts anderes, als das Brom und Dibromchloräthan die Addition von Br-Atomen an C_2H_3ClBr-Radikale um einige Größenordnungen (etwa 100mal) stärker begünstigen als die übrigen bei der Reaktion anwesenden Molekülarten und Zusatzgase, wie Frigen und Kohlendioxyd. Eine derartig spezifischer Einfluß ist zwar ungewöhnlich, jedoch durchaus möglich. Entscheidend für uns, mit dieser Reaktion zu operieren, war die Tatsache, daß es uns auf keine andere Weise gelungen war, den experimentell gesicherten Druckeinfluß des Broms und Dibromchloräthans zu deuten.

Über die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich nur wenig gesicherte Angaben machen. So ist aus der starken Sauerstoffhemmung zu folgern, daß die Reaktion (4) mindestens um den Faktor 10^5 langsamer verlaufen muß als die Reaktion des gleichen Radikals mit Sauerstoff. Also $q_4 \geqq 7$ kcal. Da über die Größe von q_{5a} und q_5 keine sicheren Angaben gemacht werden können, so läßt sich auch Q_2, die Wärmetönung der Reaktion (2), mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion nicht exakt ausrechnen. Es läßt sich hierfür lediglich eine obere Grenze angeben.

Da der Gesamtreaktion eine scheinbare Aktivierungsenergie von -4 kcal zukommt, so erhält man mit dem angegebenen Wert von 7 kcal für q_4 und der Annahme, daß $q_5 \approx q_{5a} \approx 0$, für Q_2 einen Wert von etwa 22 kcal. Der tatsächliche Wert dürfte bei etwa 15 kcal liegen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid.

Von

H. Spingler[1]).

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 3. 42.)

Die Geschwindigkeit der (unter vollständiger Dissoziation zu Ammoniak und Chlorwasserstoff erfolgenden) Verdampfung von Ammoniumchlorid im Vakuum ist sehr viel geringer als nach dem Dampfdruck zu erwarten wäre. Die Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit führen zu folgendem Bild: Im Dampfdruckgleichgewicht erfolgt die Verdampfung aus einer Schicht leicht beweglicher, locker gebundener NH_3- und HCl-Moleküle verhältnismäßig hoher Konzentration. Im Vakuum dagegen ist der langsamste Vorgang, nämlich der Übergang von NH_4Cl-Ionenpaaren vom Kristallgitter in die Oberfläche, geschwindigkeitsbestimmend.

Einleitung.

Der Phasenübergang fest—gasförmig in Einstoffsystemen kann als die einfachste Reaktion eines festen Körpers aufgefaßt werden.

Die unter vollständiger Dissoziation zu Ammoniak und Chlorwasserstoff erfolgende Verdampfung von Ammoniumchlorid bildet den Übergang von der „reinen" Verdampfung zu der irreversiblen Zersetzung von Kristallen zu nur gasförmigen Produkten.

Diesen Vorgängen am nächsten verwandt ist der thermische Zerfall von Kristallarten unter Bildung fester und gasförmiger Reaktionsprodukte. Der Verdampfung entspricht dabei der zum Gleichgewicht führende thermische Zerfall, wie er etwa bei den Carbonaten vorliegt, während z. B. der thermische Zerfall der Ammoniumchromate[2]) der obengenannten irreversiblen Zersetzung entspricht.

Zahlreiche Untersuchungsergebnisse liegen vor für die „reine" Verdampfung[3]), reversible und irreversible Zerfallsreaktionen sowie für Reaktionen von Fremdgasen mit festen Oberflächen und katalytische Umsetzungen an solchen.

Die Kinetik der „dissoziierenden" Verdampfung, einer wichtigen Übergangsstufe zu den obengenannten übrigen Reaktionen ist da-

---

[1]) Auszug aus der Habilitationsschrift. Heidelberg 1941. [2]) K. Fischbeck und H. Spingler, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 209. [3]) Zusammenfassung: M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden: Th. Steinkopff 1939.

gegen noch nicht untersucht. Am Beispiel des Ammoniumchlorids soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, einen Einblick in die Elementarvorgänge derartiger Reaktionen zu gewinnen.

Die Kinetik der Verdampfung von Kristallen.

Das Bild der kinetischen Theorie besagt für das Dampfdruckgleichgewicht, daß die Zahl der pro Zeiteinheit verdampfenden und sich kondensierenden Teilchen (Moleküle, Atome oder Ionen) gleich groß ist. Bezeichnet man die Verdampfungsgeschwindigkeit (Zahl der von 1 cm² in 1 Sekunde verdampfenden Teilchen) mit W_1 und die Kondensationsgeschwindigkeit (entsprechende Zahl der sich kondensierenden Teilchen) mit W_2, so gilt für das Gleichgewicht:

$$W_1 = W_2 .$$

Wird jedes auftreffende Teilchen kondensiert, dann ist bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze für den Dampf[1])

$$W_1 = W_2 = \frac{N}{\sqrt{2 \pi M R T}} p . \tag{1}$$

(N LOSCHMIDTsche Zahl, M Molekulargewicht, R Gaskonstante, T absolute Temperatur, p Dampfdruck.) Wird nur der Bruchteil α der auftreffenden Teilchen kondensiert, so ist

$$W_1 = W_2 = \alpha \cdot \frac{N}{\sqrt{2 \pi M R T}} p . \tag{2}$$

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichungen erfolgt durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit unter Verhinderung der Rekombination verdampfter Molekeln (Hochvakuum, Kondensation der verdampften Molekeln an tiefgekühlten Wänden, die höchstens den Abstand der mittleren freien Weglänge von der verdampfenden Oberfläche haben).

Prinzipiell möglich ist auch die Messung der Kondensationsgeschwindigkeit unter Ausschaltung der Verdampfung. Die dabei notwendige Tiefkühlung der Oberfläche verursacht jedoch Veränderungen, die sicherlich nicht vernachlässigt werden dürfen.

Der Vergleich der beobachteten mit der errechneten Verdampfungsgeschwindigkeit liefert nach Gleichung (2) den sogenannten „Kondensationskoeffizienten" α. Auf diese Weise wurden für verschiedene Flüssigkeiten und feste Körper α-Werte bestimmt[2]).

---

[1]) H. HERTZ, Wied. Ann. **17** (1882) 193. [2]) Zusammenfassung: M. VOLMER, loc. cit., S. 21ff.

Auch bei weitestgehender Einhaltung gewisser experimenteller Voraussetzungen (Oberflächenreinheit[1]) und Kenntnis der Oberflächentemperatur[2])) werden vielfach α-Werte gefunden, die unter 1 liegen. Größenordnungsmäßig ergibt sich im Mittel $\alpha = 0{\cdot}1$ bis 1. Es ist also anzunehmen, daß α eine reale physikalische Bedeutung besitzt. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten einer Erklärung:

1. Nicht alle auftreffenden Teilchen werden kondensiert, ein Teil wird reflektiert.
2. Die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht (die nicht gemessen werden kann) unterscheidet sich von der entfernt vom Gleichgewicht (im Vakuum) gemessenen.

Näherliegend ist zunächst die erste Annahme, α wurde deshalb die Bezeichnung „Kondensationskoeffizient" gegeben.

Eine direkte experimentelle Prüfung von 1 durch Messung der Kondensationsgeschwindigkeit birgt, wie oben erwähnt, grundsätzliche Schwierigkeiten, da die kondensierende Oberfläche des Kristalls wesentlich unter die der Sättigung des Dampfes entsprechende Temperatur gekühlt werden muß. Einer der wenigen durchgeführten Versuche[3]) ergab bei der Messung der Kondensationsgeschwindigkeit an festem Quecksilber in ungefährer Übereinstimmung mit den Verdampfungsversuchen $\alpha = 0{\cdot}9$.

Viel häufiger als die Kondensation bzw. Reflexion von Dampfmolekülen am eigenen Kristall wurde sowohl in theoretischer wie in experimenteller Beziehung die Kondensation und Reflexion und der damit in Zusammenhang stehende Energieaustausch („Akkommodation") von Gasmolekülen an fremden Oberflächen untersucht[4]).

Wenn man die dabei erhaltenen theoretischen und experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf die Kondensation von Dampfmolekülen am eigenen Kristall zusammenfaßt, so läßt sich feststellen:

[1]) Vgl. M. Knudsen, Ann. Physik **47** (1915) 697. K. Bennewitz, Ann. Physik **59** (1919) 193. H. Mache, Z. Physik **107** (1937) 310. [2]) Vgl. T. Alty und C. A. Mackay, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935) 104. T. Alty, Proc. Roy. Soc. London (A) **131** (1931) 554. W. Prüger, Z. Physik **115** (1940) 202. [3]) M. Volmer und J. Estermann, Z. Physik **7** (1921) 1. [4]) Vgl. Zusammenfassung: A. Eucken, Naturwiss. **25** (1937) 204. Akkommodation: M. Knudsen, Ann. Physik **34** (1911) 593. Baule, Ann. Physik **44** (1914) 145. Reflexion: I. Langmuir, Physic. Rev. **8** (1916) 149. M. Knudsen, Ann. Physik **48** (1915) 1113. R. W. Wood, Philos. Mag. Ser. 6, **30** (1915) 300. J. B. Taylor, Physic. Rev. **35** (1930) 375. F. Knauer und O. Stern, Z. Physik **53** (1929) 779. Johnson, Physic. Rev. **31** (1928) 1122. J. Estermann, Z. Elektrochem. **31** (1925) 441.

1. Eine direkte Reflexion einzelner Molekeln ist äußerst unwahrscheinlich.

2. Eine scheinbare Reflexion kommt dadurch zustande, daß die mittlere Verweilzeit eines Dampfmoleküls an der Oberfläche kleiner ist als die mittlere Verweilzeit eines dem Kristallverband angehörenden Oberflächenmoleküls. Die „Reflexion" besteht also in einer Kondensation und Wiederverdampfung.

Eine Ausnahme mag die direkte Reflexion kompliziert gebauter Moleküle durch sterische Hinderung oder von Dipolmolekülen durch elektrische Abstoßung bilden. Jedoch liegen darüber keine unmittelbaren Erfahrungen vor. Auf indirektem Wege (über die Verdampfung) erhaltene Ergebnisse[1]) sprechen wohl dafür, sind aber nicht als eindeutig (siehe oben) zu werten.

Die zweite obengenannte mögliche Erklärung der Tatsache, daß α-Werte < 1 gefunden werden, bezieht sich nicht auf den Kondensations- sondern auf den Verdampfungsvorgang. Sie läßt sich beurteilen, wenn es gelingt, die Verdampfungsgeschwindigkeit unmittelbar, d. h. aus dem Emissionsakt zu berechnen, ohne den Umweg Gleichgewicht—Kondensation zu benutzen, der die unberechenbare Möglichkeit einer Kondensationshemmung (Reflexion) einschließt. Solche Versuche wurden verschiedentlich unternommen[2]).

Die Grundlage aller dieser Berechnungen bildet das einfache, von STERN[3]) zur Aufstellung der Dampfdruckgleichung benutzte Modell des einatomigen festen Körpers, bei dem die Atome harmonische Schwingungen einheitlicher Frequenz um ihre Gleichgewichtslage vollführen und der Übergang von der Gleichgewichtslage in den Gasraum die Arbeit λ_0' erfordert (λ_0' = atomare Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt (λ_0) + Nullpunktsschwingungsenergie).

Die Abweichungen der gemessenen von den so berechneten Verdampfungsgeschwindigkeiten können jedoch, wie sich bei näherer Betrachtung ergibt, nicht ohne weiteres gedeutet werden. Sie werden aber vor allen Dingen auf die Vereinfachungen des Modells gegenüber der Wirklichkeit zurückzuführen sein. Weitergehende Schlüsse, die einen „Kondensations"- oder „Verdampfungskoeffizienten" be-

[1]) Vgl. T. ALTY, Proc. Roy. Soc. London (A) **161** (1937) 68. T. ALTY, Nature **1937**, 374. METZGER und MIESCHER, Nature **1938**, 572. [2]) HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik **3** (1925) 2. K. BENNEWITZ, Ann. Physik **59** (1919) 202. POLANYI und WIGNER, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 448. [3]) O. STERN, Z. Elektrochem. **25** (1919) 66.

treffen, können nicht gezogen werden, da sie sich zu weit von den experimentellen Grundlagen entfernen.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Erkenntnis VOLMERS[1]), daß eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit erzielt werden kann, wenn man mit KOSSEL[2]) und STRANSKI[3]) berücksichtigt, daß an der Oberfläche eines Kristalls besondere Bindungsverhältnisse herrschen. Hier genügt nicht das einfache STERNsche Modell, das eine gleichartige Bindung sämtlicher Teilchen des Kristalls annimmt. KOSSEL und STRANSKI zeigten, daß zwischen den einzelnen Plätzen ganz wesentliche Unterschiede bestehen.

In Abb. 1[4]) sind an dem schematischen Bild eines Steinsalzkristalls die Ablöseenergien einzelner Ionen an verschiedenen Oberflächenplätzen eingezeichnet.

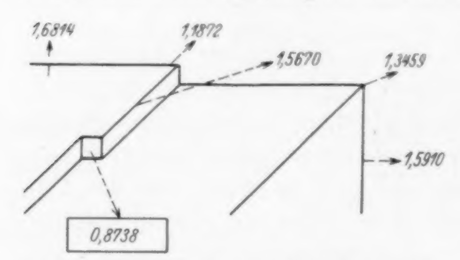


Abb. 1. Energetische Verhältnisse beim Abbau eines Steinsalzkristalls (nach W. KOSSEL, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge 1928).

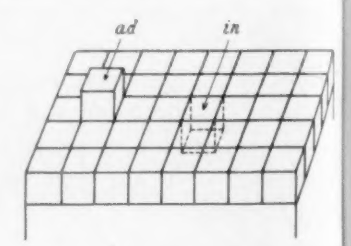


Abb. 2. Anlagerung (*ad*) an einer glatten Netzebene und Ablösung (*in*) aus einer glatten Netzebene (nach M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Th. Steinkopff 1939).

(Als Einheit der Ablösearbeit ist die Trennungsarbeit $\varphi = e^2/\delta$ zweier isolierter Ionen im Abstand δ [Gitterabstand] gewählt.) Für die sogenannte „Wachstumsstelle" (im folgenden als „W.t."-Stelle bezeichnet) ist die Ablösearbeit $\varphi_w = 0{\cdot}8738$. Diese Stelle zeichnet sich dadurch aus, daß durch Anlagerung bzw. Ablösung an ihr der ganze Kristall mit energetisch gleichbleibenden Schritten aufgebaut oder abgebaut werden kann („wiederholbarer Schritt"). Für alle übrigen Stellen unterscheiden sich die Abtrennungsenergien von den Anlagerungsenergien. Besonders wichtig ist die Ablösungsenergie (φ_{in}) eines Ions aus dem Innern einer glatten Ober-

[1]) M. VOLMER, loc. cit., S. 38ff. [2]) W. KOSSEL, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Leipziger Vorträge **1928**. [3]) J. H. STRANSKI, Z. physik. Chem. (A) **136** (1928) 259; (B) **11** (1931) 342; (B) **17** (1932) 127 und weitere.
[4]) Nach W. KOSSEL, loc. cit.

flächennetzebene und die entsprechende Anlagerungsenergie an einer solchen (siehe Abb. 2). Es ist: $\varphi_{in} = 1{\cdot}6814$ und $\varphi_{ad} = 0{\cdot}0662$. Alle Werte für die Ablösungsarbeiten von einem Kristall, wie ihn Abb. 1 zeigt, liegen zwischen φ_{in} und φ_w. Ebenso liegen alle Werte für die Anlagerungsenergien zwischen φ_{ad} und φ_w.

Für den Abbau ist also W die Stelle mit geringster Ablösungsenergie, für den Aufbau diejenige mit größter Anlagerungsenergie (daher Bildung glatter Netzebenen bevorzugt).

Der Dampf eines *NaCl*-Kristalls besteht aus Molekeln. Dies läßt sich nach Stranski (loc. cit.) darauf zurückführen, daß die Abtrennung eines Ionenpaares (im Vergleich mit einem Einzelion bzw. mehrionigen Komplex) ein Minimum an Arbeit erfordert. Im übrigen ergibt sich dieselbe Reihenfolge der Anlagerungs- bzw. Ablösungsenergien wie bei den Einzelionen.

Als wesentliches Ergebnis dieser energetischen Betrachtungen folgt, daß die Ablöseenergie nur an den W.t.-Stellen gleich der atomaren Verdampfungswärme gesetzt werden kann, daß aber an allen übrigen Stellen des Kristalls die Ablösearbeiten größer sind. Ähnliche Ergebnisse zeigen Berechnungen für homöopolare Kristalle.

Da sich für eine reale Kristalloberfläche die jeweilige Zahl der verschiedenen Oberflächenplätze nie angeben läßt, ist eine Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit unmöglich. Volmer[1]) rechnet daher nur das Verhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeiten aus, die auftreten würden, wenn die Oberfläche jeweils vollständig mit gleichartig gebundenen Teilchen besetzt wäre. Es ergibt sich überschlagsmäßig (für einen homöopolaren einatomigen Kristall):

$$\frac{W_{in}}{W_w} = 10^{-6}.$$

(W_w = Verdampfungsgeschwindigkeit, wenn die Oberfläche aus lauter W.t.-Stellen bestehen würde; entsprechend W_{in}, wenn die Oberfläche aus lauter glatten Netzebenen bestehen würde). Nach dieser Überschlagsrechnung müßte bei einem Realkristall (der im wesentlichen von intakten Netzebenen begrenzt ist) die Verdampfungsgeschwindigkeit etwa 10^6 mal kleiner sein als bei einem Kristall, dessen Oberfläche aus lauter W.t.-Stellen besteht. Mit letzterer Annahme aber rechnen die vom Sternschen Modell abgeleiteten Formeln für die Verdampfungsgeschwindigkeit.

[1]) M. Volmer, loc. cit., S. 46.

Bei der Kondensation müßten sich ähnliche Verhältnisse zeigen. Der größte Teil der auftreffenden Teilchen wird an den glatten Netzebenen mit der geringen Energie φ_{ad} gebunden, also nach viel kürzerer Verweilzeit an der Oberfläche in den Gasraum zurückkehren als ein „normal", d. h. mit der Energie φ_w oder gar in einer glatten Netzebene mit der Energie φ_{in} gebundenes Teilchen. Es müßte also sehr häufig eine „scheinbare Reflexion" eintreten. Die experimentell gefundenen Abweichungen der Verdampfungsgeschwindigkeit von den Berechnungen nach der Kondensationsgleichung (Gleichung (1)) wie auch nach den Verdampfungsgleichungen bewegen sich jedoch nur innerhalb etwa e i n e r Zehnerpotenz.

Eine Erklärung dieser Diskrepanz gelingt, wenn man berücksichtigt, daß die Verdampfung nicht nur auf dem direkten Wege des Überganges von den einzelnen Oberflächenplätzen in den Gasraum, sondern auch indirekt unter Zwischenschaltung einer mehr oder weniger langen Wanderung auf der Oberfläche erfolgen kann. Die „Oberflächenwanderung" oder „Oberflächendiffusion" wurde vielfach untersucht[1]). Ihre Rolle bei der Kondensation von Quecksilberdampf wurde von VOLMER und ESTERMANN[2]) nachgewiesen. Demnach wird ein Teilchen, das aus dem Dampf auf eine glatte Netzebene auftrifft und mit der Energie φ_{ad} (siehe Abb. 2) gebunden wird, sehr wahrscheinlich mehrmals seinen Platz wechseln, d. h. auf der Oberfläche wandern, ehe es in den Gasraum zurückkehrt. Dabei besteht die Möglichkeit, daß es regulär, d. h. an einer W. t.-Stelle an den Kristall angebaut wird. Dasselbe gilt für die Verdampfung. Ein Teilchen wird bei der Ablösung von einer W. t.-Stelle zunächst einige Zeit als „freies Teilchen" auf der Oberfläche wandern und dann erst in den Gasraum übergehen. Diese „i n d i r e k t e V e r d a m p f u n g" ist viel wahrscheinlicher als der direkte Prozeß, weil der Übergang von der W. t.-Stelle in die Fläche eine viel geringere Aktivierungsenergie erfordert als der direkte Übergang in den Gasraum. Entsprechendes gilt für die Kondensation. Da der Übergang von einem Oberflächenplatz zum anderen eine viel geringere Aktivierungsenergie erfordert als der Übergang in den Gasraum, so tritt vor der Wiederverdampfung ein häufiger Platzwechsel ein. VOLMER errechnet überschlagsmäßig für normale experimentelle Bedingungen am homöopolaren einatomigen Gitter eine mittlere Platzwechselzahl von 10^4. Daß auch bei Ionenkristallen eine

[1]) M. VOLMER, loc. cit., S. 52ff. [2]) M. VOLMER und J. ESTERMANN, Z. Physik 7 (1921) 13.

solche Oberflächenwanderung möglich ist, wurde experimentell von K. NEUMANN[1]) am Steinsalz gezeigt.

Der Mechanismus der Wanderung der *NaCl*-Moleküle auf der Würfelfläche des Kristalls kann damit erklärt werden[2]), daß eines der beiden Ionen einen Halbkreis aus der Fläche heraus um das andere beschreibt. Zu diesem Vorgang ist eine sehr geringe Aktivierungsenergie erforderlich.

Das Ammoniumchlorid.

a) Dampfdruck und Dampfdichte von Ammoniumchlorid.

Die Dampfdichte von Ammoniumchlorid war ungefähr 90 Jahre lang (bis zum Jahre 1929) der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und heftiger Diskussionen. Das endgültige Ergebnis sei vorweggenommen. RODEBUSH und MICHALEK[3]) sowie BRAUNE und KNOKE[4]) stellten mit verschiedenen Methoden fest, daß das Ammoniumchlorid in der Gasphase völlig zu NH_3 und HCl dissoziiert ist. RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) zeigten, daß alle früher durchgeführten Untersuchungen, die keine vollständige Dissoziation ergaben, ungeeignete Verfahren zur Grundlage hatten. Als ungeeignet erwiesen sich alle diejenigen Methoden, bei denen ein gewisser Mindestbetrag der Verdampfungsgeschwindigkeit die Voraussetzung für ein richtiges Ergebnis ist[5]).

Schon rein qualitativ zeigte sich nämlich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit von Salmiak, insbesondere von stark getrockneten Präparaten, im Vergleich zu Substanzen von ähnlichem Dampfdruck sehr gering ist[6]).

Unbrauchbar ist z. B. die Methode der Dampfdichtebestimmung nach V. MEYER, die für sehr langsam verdampfende Substanzen bekanntlich zu hohe Molekulargewichte liefert. Als daher die alte DUMASsche und HOFFMANN-GAY-LUSSACsche Methode, nach der innerhalb der Fehlergrenzen vollständige Dissoziation gefunden worden war[7]), zugunsten der angenehmeren Verdrängungsmethode

[1]) K. NEUMANN, Z. Elektrochem. **44** (1938) 474. [2]) M. VOLMER, loc. cit., S. 54. [3]) W. H. RODEBUSH und J. C. MICHALEK, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 14 (1928) 131 bis 132. J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 748. [4]) BRAUNE und KNOKE, Z. physik. Chem. **135** (1928) 19. [5]) Zusammenfassung der Literatur bis zum Jahre 1898 siehe ABEGGs Handbuch der Anorganischen Chemie III, 3, S. 252ff. [6]) W. H. RODEBUSH und J. C. MICHALEK, loc. cit. [7]) BINEAU, Ann. Chim. Physique III **68** (1863) 416. DEVILLE und TROOST, C. R. Acad. Sci. Paris 49 (1859) 239; **56** (1863) 891. RAMSAY und YOUNG, Z. physik. Chem. **1** (1887) 244.

(V. Meyer) verlassen wurde, fand man plötzlich viel zu hohe Molekulargewichte[1]), was einer unvollständigen Dissoziation entsprechen würde.

Da man den Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit zu dieser Zeit noch nicht für so entscheidend hielt, suchte man die widersprechenden Versuchsresultate auf andere Art zu erklären. Baker[2]) fand, daß intensiv getrockneter Salmiak nach dem V.-Meyer-Verfahren ungefähr die Dampfdichte von undissoziiertem Ammoniumchlorid ergab. Mit dem Dumasschen Verfahren erhielt er eine halb so große Dampfdichte (vollständiger Dissoziation entsprechend). Dies führte er darauf zurück, daß es hierbei nicht möglich sei, die Feuchtigkeit vollkommen fernzuhalten. Baker glaubte damit bewiesen zu haben, daß bei vollständigem Ausschluß von Wasser die NH_4Cl-Molekeln im Dampf nicht dissoziieren. Dazu kam noch die früher gemachte Erfahrung, daß trockenes Salzsäuregas und trockenes Ammoniakgas bei einer Temperatur von 350° (d. h. also über der Kondensationstemperatur des Salmiaks, die bei 335° liegt) sich nicht vereinigen[3]). Baker selbst fand in eigenen Versuchen, daß überhaupt bei jeder Temperatur, also auch weit unterhalb des Kondensationspunktes eine solche Vereinigung der stark getrockneten Gase ausbleibt. Alles dies sprach dafür, daß das homogene Gasgleichgewicht $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ zu seiner Einstellung von beiden Seiten der katalytischen Wirkung des Wassers bedürfe.

Abegg und Johnson[4]) wiesen als erste darauf hin, daß nach diesem Ergebnis über trockenem Salmiak ein erheblich geringerer Dampfdruck als über feuchtem erwartet werden müßte. Die Theorie der heterogenen Gleichgewichte erfordert nämlich, daß der Partialdruck des im Gleichgewicht mit dem Kristall stehenden undissoziierten NH_4Cl immer derselbe sein muß, unabhängig vom Dissoziationsgrad. Abegg und Johnson (loc. cit.) fanden nun, daß die Dampfdruckkurven von trockenem und feuchtem Salmiak identisch sind. Sie folgerten daraus, daß hier die Theorie der heterogenen Dissoziationsgleichgewichte nicht gelten kann. Diese Ansicht wurde insbesondere mit van Laar in mehreren Veröffentlichungen[5]) diskutiert. van Laar vertrat den Standpunkt, daß beim trockenen Salmiak

---

[1]) Pullinger und Gardner, Chem. News. **63** (1891) 80 nach Abbeggs Handbuch (loc. cit.). [2]) Baker, J. chem. Soc. London **65** (1894) 611. [3]) K. Than, Liebigs Ann. Chem. **131** (1864) 129. [4]) Abegg, Z. physik. Chem. **61** (1908) 455. Abbegg und Johnson, Z. physik. Chem. **61** (1908) 457. [5]) van Laar, Z. physik. Chem. **62** (1908) 194, 678. R. Abegg, Z. physik. Chem. **62** (1908) 607, 623.

gar kein Gleichgewicht (zwischen fester und gasförmiger Phase) vorliege. SCHEFFER[1]) nahm im Anschluß an eine Arbeit mit SMITS[2]) an, daß die thermodynamischen Potentiale von trockenem und feuchtem Ammoniumchlorid verschieden seien. Die Gleichheit der Dampfdrucke wäre demnach nur reiner Zufall. WEGSCHEIDER[3]) versuchte die Verschiedenheit der thermodynamischen Potentiale durch das Vorhandensein einer Polymorphie zu erklären. Der trockene Salmiak sollte eine allotrope instabile Modifikation des gewöhnlichen (feuchten) Salmiak sein. Dieser sollte durch monotrope Umwandlung aus der instabilen Form entstehen. (Nicht ausreichend für diese Erklärung wäre die bekannte Dimorphie des Salmiaks mit dem Umwandlungspunkt bei 184·5°.) Diese Auffassung wurde im wesentlichen auch von SMITS[4]) vertreten (wenn auch etwas variiert im Sinne seiner bekannten Allotropietheorie: Existenz verschiedener Molekültypen: aktives NH_4Cl, das — im Gegensatz zum inaktiven — im Gasraum dissoziiert; lange Trocknung bewirkt innere Umwandlung).

Diese ganze Diskussion beendeten die eingangs erwähnten Arbeiten von RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) sowie BRAUNE und KNOKE (loc. cit.). Ihre Versuche ergaben vollständige Dissoziation des Dampfes zu NH_3 und HCl, unabhängig vom Trocknungsgrad des benutzten Präparates.

RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.) bestimmten zunächst den Dampfdruck von trockenem und feuchtem NH_4Cl nach einer statischen Methode (Glasdiaphragmamanometer nach DANIELS) und erhielten wie ABEGG und JOHNSON (loc. cit.) identische Dampfdruckkurven. Ferner bestimmten sie die Dampfdichte nach zwei Methoden: 1. Nach der Ausströmungsmethode von KNUDSEN[5]); hierbei stellten sie qualitativ fest, daß das trockene Präparat viel langsamer als das feuchte verdampft. 2. Nach der rein statischen Methode von STOCK[6]) mittels eingebauter Schwebewaage.

Die erstere Methode ergab keine einheitlichen Resultate. Die Verfasser konnten zeigen, daß dies auf der Verschiedenheit der Verdampfungsgeschwindigkeit der trockenen und feuchten Substanz beruhte. Diese Unterschiede machten sich nur deshalb geltend, weil

[1]) F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. **72** (1910) 451. [2]) A. SMITS und F. E. C. SCHEFFER, Z. physik. Chem. **65** (1909) 70. [3]) R. WEGSCHEIDER, Z. physik. Chem. **75** (1911) 369. Z. anorg. allg. Chem. **103** (1918) 207. [4]) A. SMITS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 826; **46** (1927) 445. [5]) M. KNUDSEN, Ann. Physik **29** (1909) 179. [6]) A. STOCK und W. SIECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 567.

der Absolutbetrag der Verdampfungsgeschwindigkeit zur vollständigen Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes nicht genügte. So schien der langsamer verdampfende trockene Salmiak eine größere Dampfdichte zu haben (unvollständiger Dissoziation entsprechend) als das feuchte Präparat. Die statische Methode (nach STOCK) aber ergab sowohl für feuchten als auch für „ganz stark getrockneten" Salmiak völlige Dissoziation im Dampf. BRAUNE und KNOKE (loc. cit.) bestätigten diesen Befund für „gewöhnlichen" Salmiak, d. h. für ein normal, jedoch nicht besonders intensiv getrocknetes Präparat.

Der langjährige Streit um das Ammoniumchlorid-Problem beruhte also auf der falschen Voraussetzung, daß der Dampf von getrocknetem Ammoniumchlorid nicht dissoziiert sei. Das Versagen einzelner Dampfdichtebestimmungs-Methoden konnte auf die Langsamkeit der Sublimation des Ammoniumchlorids zurückgeführt werden.

Als Ergebnis kann man zusammenfassen:

Mit der größten heute möglichen Genauigkeit der Dampfdichtebestimmungs-Methoden ergibt sich vollständige Dissoziation der NH_4Cl-Moleküle im Gasraum zu NH_3 und HCl.

Im Einklang damit steht die neuerdings[1]) wieder bestätigte Erfahrung BAKERS (loc. cit.), daß trockenes Ammoniakgas und trockenes Salzsäuregas auch unterhalb der Sublimationstemperatur von NH_4Cl nicht miteinander reagieren. Da NH_4Cl-Moleküle im Gasraum praktisch nicht vorhanden sind, ist eine selbständige Bildung von Kristallkeimen aus dem Dampf äußerst unwahrscheinlich. Erst das Vorhandensein von Fremdkeimen ermöglicht die Kondensation (Nebelbildung). Mit BODENSTEIN[2]) kann man annehmen, daß in einer feuchten Atmosphäre kleine Wassertröpfchen als solche Keime wirken. Bei der intensiven Trocknung der Gase werden aber wahrscheinlich außer diesen auch alle übrigen Keime beseitigt.

b) Dampfdruckgleichgewicht, Kondensation und Verdampfung bei Ammoniumchloridkristallen.

Da der Dampf von Ammoniumchlorid vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert ist, der Kristall jedoch aus NH_4^+- und Cl^--Ionen aufgebaut ist, muß man annehmen, daß an der Trennungsfläche Kristall—Gas die Reaktion

$$NH_4^+ + Cl^- = NH_3 + HCl$$

[1]) H. TRAMM, Z. physik. Chem. (A) **105** (1923) 356. [2]) M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 454.

stattfindet. Da außerdem die Verdampfung zu einem Gleichgewicht führt, muß an der Grenzfläche auch die rückläufige Reaktion

$$NH_3 + HCl = NH_4^+ + Cl^-$$

in merklichem Umfange eintreten. KLEBER[1]) hat gezeigt, daß sich die molekularkinetischen Vorstellungen von KOSSEL und STRANSKI (loc. cit.) sehr wohl damit in Einklang bringen lassen. Da das Ammoniumchlorid im $CsCl$-Typ kristallisiert, muß man die (100)-Flächen des $NaCl$-Gitters mit den (110)-Flächen des Ammoniumchloridgitters vergleichen. In diesem Falle sind in Richtung der Würfeldiagonale des Elementarkörpers [111] die Ionenpaare NH_4^+, Cl^- so angeordnet wie die entsprechenden Ionenpaare Na^+, Cl^- in Richtung der Würfelkante beim Steinsalzgitter. Dem Würfel entspricht jetzt ein „kubisches Rhomboeder", das von sechs (110)-Flächen begrenzt ist. Nur diese Flächen sind im Gleichgewicht — entsprechend den (100)-Flächen beim Steinsalz — wirklich stabil. Alle übrigen Flächen, die zunächst beim Wachstum (z. B. in übersättigtem Dampf) entstehen, sind instabil und nur als makroskopische Gebilde denkbar, die aus einer großen Zahl (110)-Flächen bestehen. Nur die Zone [111] (deren Flächen die Ionenketten mit kürzestem Abstand zwischen Kation und Anion enthalten) ist überhaupt als Wachstumszone denkbar. Ihre kristallographische Bedeutung beim natürlichen Salmiak spricht für die Richtigkeit der molekularkinetischen Theorie.

Eine Schwierigkeit bietet die Deutung der am natürlichen Salmiak vorkommenden (100)-Flächen, die den Oktaederflächen am Steinsalzgitter entsprechen und wie diese mit gleichartigen Ionen besetzt sind. KLEBER macht für ihr Zustandekommen die starken VAN DER WAALSschen Adsorptionskräfte verantwortlich, die von solchen homöopolaren Flächen auf die Ammoniak- und Chlorwasserstoffmoleküle des Dampfes wirken. Eine Existenz dieser Flächen ist also bei starker Übersättigung des Dampfes (die Bildung des natürlichen Salmiak erfolgte durch Sublimation) vielleicht möglich. Einzelheiten des Wachstumsprozesses sind jedoch schwer abzusehen. Es ist wohl anzunehmen, daß auch diese Flächen im Gleichgewicht der stabilen Form zustreben, d. h. aus vielen Mikro-(110)-Flächen zusammengesetzt sind.

Für die Verdampfung ergibt sich in Verbindung mit den VOLMERschen Anschauungen (indirekte Verdampfung durch Oberflächen-

[1]) W. KLEBER, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) **12** (1938) 353.

wanderung) somit folgendes Bild: Die Ablösung eines Ionenpaares (die, wie oben erwähnt, viel wahrscheinlicher ist und daher häufiger erfolgt als die Ablösung eines Einzelions oder eines drei- und mehrionigen Komplexes) erfolgt am häufigsten von den W.t.-Stellen, der den Kristall im wesentlichen begrenzenden (110)-Flächen. Nach einiger Zeit der Wanderung auf der Oberfläche dissoziiert das Ionenpaar und bildet je ein Ammoniak- und Chlorwasserstoffmolekül, die nun getrennt auf der Oberfläche wandern und schließlich in den Gasraum übergehen.

Das umgekehrte Bild ergibt sich für die Kondensation. Im Gleichgewicht werden sich daher sowohl NH_4Cl-Ionenpaare als auch NH_3- und HCl-Moleküle „frei“ auf der Oberfläche befinden.

c) Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchloridkristallen.

Der Elementarmechanismus der Verdampfung ist, wie sich aus den obigen Betrachtungen ergibt, aus mehreren Stufen zusammengesetzt. Da der Gesamtvorgang reversibel ist und daher zu einem Gleichgewicht — dem Dampfdruckgleichgewicht — führt, müssen auch die Einzelvorgänge reversibel sein. Die Verdampfung läßt sich also schematisch etwa wie folgt darstellen:

$$\begin{array}{ccccccc} [NH_4Cl]_w & \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} & NH_4Cl^* & \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} & NH_3^* & + & HCl^* \\ & & & & 5\downarrow\uparrow 7 & & 6\downarrow\uparrow 8 \\ & & & & NH_3\,(\text{Gas}) & & HCl\,(\text{Gas}). \end{array} \quad (3)$$

(Durch eckige Klammer soll die Zugehörigkeit zum Kristallgitter angezeigt sein, während der Index W den Gitterpunkt als W.t.-Stelle kennzeichnet; alle „freien“ Oberflächenteilchen sind durch * gekennzeichnet). Die erste Stufe wird durch den Übergang eines Ionenpaares von einer W.t.-Stelle in die Oberfläche gebildet. Im Verhältnis dazu wird eine Ablösung an anderen Gitterstellen (nach KOSSEL-STRANSKI-VOLMER) äußerst selten vorkommen und deshalb zu vernachlässigen sein.

Die Geschwindigkeit der „Reaktion“ 1 ist gegeben zu:

$$w_1 = k_1 \cdot \sigma_{[NH_4Cl]_w}, \quad (4)$$

wobei $\sigma_{[NH_4Cl]_w}$ die Oberflächenkonzentration an W.t.-Stellen und k_1 die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. $\sigma_{[NH_4Cl]_w}$ ist praktisch konstant und von der Temperatur in nicht zu weitem Bereich unabhängig, da jedes abgelöste Ionenpaar mit vernachlässigbaren Ausnahmen wiederum eine W.t.-Stelle hinterläßt. (Auch bei verschiedenen Realkristallen gleicher Herkunft wird die Zahl der W.t.-Stellen pro Flächeneinheit praktisch konstant sein.)

Eine Möglichkeit, etwas über die Größe der Geschwindigkeit der Einzelvorgänge auszusagen, gibt der Vergleich mit der Verdampfung der Alkalichloride. Diese läßt sich z. B. für *NaCl* durch folgendes Schema darstellen:

$$[NaCl]_w \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} NaCl^* \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} NaCl_{\mathrm{Gas}}. \qquad (5)$$

Die erste Stufe ist dieselbe wie beim Ammoniumchlorid. Daran schließt sich jedoch sofort die Verdampfung der Ionenpaare nach entsprechender Oberflächenwanderung an. Allgemein läßt sich der Gesamtvorgang mit einer Reaktionsfolge zweier reversibler Reaktionen im homogenen Medium von der Form:

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} C \qquad (6)$$

vergleichen. Bezeichnet man die Konzentrationen der „Reaktionsteilnehmer“ mit $[A]$, $[B]$ und $[C]$, so entsprechen — im Falle der Verdampfung von *NaCl* — $[A]$ und $[B]$ den Oberflächendichten der W.t.-Stellen bzw. der „freien“ *NaCl*-Moleküle und $[C]$ dem *NaCl*-Druck im Gasraum. (Letzteren kann man sich durch die Oberflächendichte eines reversibel aus den „freien“ *NaCl*-Molekülen entstehenden Stoffes ersetzt denken, so daß die Gesamtreaktion als Reaktion im homogenen System behandelt werden kann.) $[A]$ kann, wie oben erwähnt, konstant und temperaturunabhängig angenommen werden. Ferner ist die Geschwindigkeit der Reaktion 2 nicht nur proportional $[B]$, sondern außerdem auch $[A]$, da die Rückbildung eines „freien“ Oberflächenmoleküls zu einer W.t.-Stelle nur beim „Zusammenstoß“ mit einer W.t.-Stelle selbst erfolgen kann. Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen mit k_1, k_2, k_3 und k_4, so gilt für das Gleichgewicht:

$$k_1 [A] = k_2 [B] [A] \qquad (7)$$

und

$$k_3 [B] = k_4 [C]. \qquad (8)$$

(Daraus folgt z. B.: $[C] = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}$, d. h. der Dampfdruck ergibt sich, wie zu erwarten, als unabhängig von $[A]$, der Oberflächendichte der W.t.-Stellen).

Die Konstanz von $[A]$ bewirkt, daß bei Verdampfung ins Vakuum sich bald ein stationärer Zustand mit ebenfalls konstanter Konzentration $[B]' < [B]$ einstellt, für den gilt:

$$k_3 [B]' = k_1 [A] - k_2 [B]' [A]. \qquad (9)$$

Die Konzentration der freien Oberflächenmoleküle ergibt sich demnach für die beiden Fälle zu:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}, \tag{10}$$

$$[B]' = \frac{k_1[A]}{k_2 A + k_3}. \tag{11}$$

Sie ist nur im Gleichgewicht unabhängig von der Oberflächendichte der W.t.-Stellen. Die entsprechenden Verdampfungsgeschwindigkeiten folgen aus diesen Gleichungen zu

(im Gleichgewicht)

$$w_3 = k_3[B] = \frac{k_1 k_3}{k_2}, \tag{12}$$

(im Vakuum)

$$w_3' = k_3[B]' = \frac{k_1 k_3[A]}{k_2[A] + k_3} = \frac{k_1[A]}{1 + k_2[A]/k_3}. \tag{13}$$

Auch wenn man die Möglichkeit einer direkten Reflexion aus dem Dampf auftreffender Moleküle ausschließt, ist demnach die Geschwindigkeit der Verdampfung ins Vakuum (w_3') immer kleiner als die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit (w_3) bei währendem Gleichgewicht.

Der „Kondensationskoeffizient" ergibt sich zu:

$$\alpha = \frac{w_3'}{w_3} = \frac{[B]'}{[B]} = \frac{1}{1 + k_3/k_2[A]}. \tag{13a}$$

Das Verhältnis $k_3/k_2[A]$ kann anschaulich durch das Verhältnis der „Verdampfungswahrscheinlichkeit" W_V zur „Einbauwahrscheinlichkeit" W_E ersetzt werden:

$$\frac{k_3}{k_2[A]} = \frac{W_V}{W_E}. \tag{13b}$$

(W_V=Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein „freies" Oberflächenteilchen in der Zeiteinheit verdampft, W_E = entsprechende Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in das Kristallgitter — an einer W.t.-Stelle — eingebaut wird.)

In der Tabelle 1 sind für einige Werte von W_V/W_E die zugehörigen α-Werte (nach Gleichung (13a)) angegeben.

Tabelle 1.

W_V/W_E	α	
$1/\infty$	1·000	
1/1000	0·999	
1/100	0·990	
1/10	0·910	„rein" verdampfende feste Körper
1	0·500	
10	0·091	
100	0·009	
1000	0·001	→ Ammoniumchlorid
∞	0·000	

Bei „rein“verdampfenden festen Körpern werden im allgemeinen α-Werte zwischen 0·1 und 0·9 gefunden. Für den einzigen untersuchten Ionenkristall ($KReO_4$) fanden z. B. NEUMANN und COSTEANU[1]) $\alpha = 0·8$. Verdampfungswahrscheinlichkeit und Einbauwahrscheinlichkeit sind also im Mittel ungefähr gleich groß.

Eine auffallende Ausnahme bildet das Ammoniumchlorid. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, betragen die α-Werte im untersuchten Temperaturbereich größenordnungsmäßig 10^{-3}. (Dabei ist zu berücksichtigen, daß die α-Werte der „rein“ verdampfenden festen Körper meist in der Nähe des Schmelzpunktes gemessen wurden; die Extrapolation auf den Schmelzpunkt von NH_4Cl (520° C)[2]) würde $\alpha = 10^{-5}$ ergeben.)

Die Verdampfungswahrscheinlichkeit der „freien“ Oberflächenteilchen ist also — im Bereich meßbarer Verdampfungsgeschwindigkeit — rund 1000mal größer als die Einbauwahrscheinlichkeit. Ferner folgt aus Gleichung (13a), daß die Oberflächenkonzentration der „freien“ Teilchen im Dampfdruckgleichgewicht rund 1000mal größer ist als im Vakuum.

Es muß also die Verdampfung gegenüber der Rückkehr zum Kristallgitter erheblich begünstigt sein. Dies läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß die „freien“, verdampfenden Oberflächenteilchen nicht NH_4Cl-Ionenpaare sind, sondern NH_3- und HCl-Moleküle, deren Rückkehr zum Kristallgitter durch die notwendige Zwischenreaktion $NH_3^* + HCl^* = NH_4Cl^*$ gehemmt wird und deren Verdampfung durch die verhältnismäßig lockere Bindung auf der heteropolaren Oberfläche begünstigt wird.

Hierdurch wird also die zur Erklärung des Zustandekommens des Dampfdruckgleichgewichtes notwendige Annahme, daß die Dissoziation der Ammoniumchlorid-Ionenpaare auf der Oberfläche stattfinde, bestätigt.

Auch der Vergleich mit den übrigen Alkalichloriden zeigt, daß die Verdampfung von NH_4Cl-Ionenpaaren (bei fehlender Dissoziation) im normalen Bereich (d. h. bis etwa zur Sublimationstemperatur) so geringfügig wäre, daß ihre Geschwindigkeit kaum meßbar sein würde.

In der Tabelle 2 sind die Dampfdrucke der Alkalichloride am Schmelzpunkt angegeben, wie sie sich durch Extrapolation aus

---

[1]) K. NEUMANN und VIRGIL COSTEANU, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 65.

[2]) H. RASSOW, Z. anorg. allg. Chem. **114** (1920) 129.

Tabelle 2.

	Empirische Dampfdruckformel	Schmelzpunkt °C	Schmelzpunkt °K	$\log p$ (Atm.) für den Schmelzpunkt
LiCl . . .	$\log p = -\frac{37\,200}{4{\cdot}57\,T} + 4{\cdot}923$	606	879	— 4·34
NaCl . .	$\log p = -\frac{44\,340}{4{\cdot}57\,T} + 5{\cdot}6672$	800	1073	— 3·37
KCl . . .	$\log p = -\frac{40\,500}{4{\cdot}57\,T} + 5{\cdot}2493$	768	1041	— 3·25
RbCl. . .	$\log p = -\frac{37\,800}{4{\cdot}57\,T} + 4{\cdot}998$	712	985	— 3·40
CsCl. . .	$\log p = -\frac{37\,400}{4{\cdot}57\,T} + 3{\cdot}1900$	645	918	— 3·72

empirischen Dampfdruckformeln nach v. WARTENBERG und Mitarbeitern[1]) ergeben. Danach wäre (bei Annahme ähnlicher Dampfdrucke am Schmelzpunkt) auch beim Schmelzpunkt des Ammoniumchlorids ein hypothetischer Dampfdruck an NH_4Cl-Molekülen p_{NH_4Cl} von etwa 10^{-4} Atm. oder 10^{-1} bis 10^{-2} mm zu erwarten. Tatsächlich ergibt sich durch Extrapolation aus den gemessenen Dampfdrucken für die Schmelztemperatur des Ammoniumchlorids (520° C) ein Dampfdruck $p_{NH_3 + HCl}$ von 10^{+4} bis 10^{+5} mm ($\log p_{\mathrm{mm}} = 4{\cdot}4$). Das Verhältnis des hypothetischen zum wahren Dampfdruck am Schmelzpunkt wird daher:

$$\frac{p_{NH_4Cl}}{p_{NH_3 + HCl}} \approx 10^{-6}. \qquad (14)$$

Für den Temperaturbereich, in dem die Geschwindigkeit der wirklichen Verdampfung (zu NH_3 und HCl) gut meßbar ist (100° bis 300° C) ergibt sich so:

$$p_{NH_4Cl} = 10^{-7} \text{ bis } 10^{-4} \text{ mm}.$$

Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit, bezogen auf NH_4Cl-Ionenpaare, wären daher kaum meßbar. Die Verdampfungswahrscheinlichkeit der NH_4Cl-Ionenpaare auf der Oberfläche wird also bei weitem durch die Wahrscheinlichkeit ihrer Dissoziation zu NH_3 und HCl übertroffen.

Den Einfluß der Teilgeschwindigkeiten auf die resultierende Verdampfungsgeschwindigkeit im Dampfdruckgleichgewicht und im Vakuum zeigt folgende Überlegung:

[1]) H. v. WARTENBERG und PH. ALBRECHT, Z. Elektrochem. **27** (1921) 162. H. v. WARTENBERG und H. SCHULZ, Z. Elektrochem. **27** (1921) 568.

Schreibt man als vereinfachtes Schema der Verdampfung von Ammoniumchlorid entsprechend dem Schema für $NaCl$:

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} B \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} C \underset{6}{\overset{5}{\rightleftarrows}} D \tag{15}$$

(Dissoziation: $B \rightleftarrows C$, Verdampfung $C \rightleftarrows D$), so muß für das Gleichgewicht gelten:

$$k_1[A] = k_2[B][A]. \tag{16}$$

$$k_3[B] = k_4[C]. \tag{17}$$

$$k_5[C] = k_6[D]. \tag{18}$$

Die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit im währenden Gleichgewicht ist demnach:

$$w_5 = k_5[C] = \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4}. \tag{19}$$

Das Temperaturinkrement dieser Verdampfungsgeschwindigkeit[1]) ergibt sich aus:

$$\frac{d \ln w_5}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln k_3}{dT} - \frac{d \ln k_4}{dT} + \frac{d \ln k_5}{dT}. \tag{20}$$

$$\ln w_5 = -\frac{(A_1 - A_2)}{RT} - \frac{(A_3 - A_4)}{RT} - \frac{A_5}{RT} + \text{const} \tag{21}$$

$$= -\frac{Q_W}{RT} - \frac{Q_D}{RT} - \frac{Q_A}{RT} + \text{const}$$

$$= -\frac{\Lambda}{RT} + \text{const}.$$

(Die Aktivierungswärmen sind mit A_1 usw. bezeichnet, die Wärmetönung des Überganges von den W.t.-Stellen auf die Oberfläche mit Q_W, die Dissoziationswärme mit Q_D, die Adsorptionswärme mit Q_A und die Verdampfungswärme mit Λ.)

Bei Verdampfung ins Vakuum werden die stationären Oberflächenkonzentrationen $[B]'$ und $[C]'$ erreicht. Sie lassen sich aus den beiden Gleichungen:

$$k_5[C]' = k_3[B]' - k_4[C]' \tag{22}$$

$$k_1[A] + k_4[C]' = k_3[B]' + k_2[B]'[A] \tag{23}$$

errechnen.

So ist:

$$[C]' = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2[A](k_5 + k_4) + k_3 k_5} \tag{24}$$

und die Verdampfungsgeschwindigkeit:

$$w_5' = K_5[C]' = \frac{k_1 k_3 k_5 [A]}{k_2[A](k_5 + k_4) + k_3 k_5}. \tag{25}$$

[1]) Zur Temperaturabhängigkeit heterogener Reaktionen vgl. K. Fischbeck und K. Schmidt, Z. Elektrochem. **38** (1932) 199.

Ferner

$$\alpha = \frac{w_5'}{w_5} = \frac{k_2 k_4 [A]}{k_2[A](k_5 + k_4) + k_3 k_5}\,. \tag{26}$$

Aus Gleichung (25) bzw. (26) folgt durch Umformung:

$$w_5' = \frac{k_1[A]}{1 + k_2[A]/k_3(1 + k_4/k_5)}\,, \tag{25a}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_5/k_4(1 + k_3/k_2[A])}\,. \tag{26a}$$

Dabei kann, was anschaulicher ist, gesetzt werden:

$$k_2[A]/k_3 = W_E/W_D$$
$$k_4/k_5 \quad = W_A/W_V\,.$$

(W_V = Verdampfungswahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ,,freies" Oberflächenteilchen C — entsprechend einem NH_3- bzw. HCl-Molekül — in der Zeiteinheit verdampft; W_A = ,,Assoziations"wahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches Teilchen C in der Zeiteinheit unter Bildung eines ,,freien" Oberflächenteilchens B reagiert — entsprechend der ,,Assoziation" von NH_3 und HCl zu NH_4Cl-Ionenpaaren auf der Oberfläche.

W_D = ,,Dissoziations"wahrscheinlichkeit: entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Umwandlung eines Teilchens B in ein Teilchen C — Dissoziation von NH_4Cl zu NH_3 und HCl. W_E = Einbauwahrscheinlichkeit: entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Einbau eines Teilchens B in das Kristallgitter (an einer W.t.-Stelle) — Einbau eines NH_4Cl-Ionenpaares.)

α kann nur im Grenzfall $(k_5 = 0) = 1$ werden; dann ergibt sich als Temperaturinkrement der Verdampfungsgeschwindigkeit die Verdampfungswärme. Je mehr aber α vom Wert 1 abweicht und die Verdampfungsgeschwindigkeit sich demnach dem Grenzwert

$$w_5' = k_1[A] \quad (\text{für } k_2 = 0)\,,$$

d. h. der Ablösegeschwindigkeit von den W.t.-Stellen nähert, um so mehr muß sich auch als Temperaturinkrement die Aktivierungswärme A_1 der Ablösung von den W.t.-Stellen ergeben:

$$\ln w_5' = -\frac{A_1}{RT} + \text{const.} \tag{27}$$

d) Die Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid.

Versuchsanordnung.

Abb. 3 zeigt den wesentlichsten Teil der Versuchsanordnung. Die zu verdampfende Substanz (Ammoniumchlorid pro Analyse Merck) wurde zu einer Tablette von einem Durchmesser von 1·21 cm und

einer mittleren Dicke von 0·3 cm gepreßt. Beim Pressen wurde der stärkste mögliche Druck angewandt, so daß die Tablette ein glasig durchscheinendes Aussehen bekam. Dadurch wurde eine glatte Oberfläche erzielt und ein Auseinanderfallen der Tablette während des Versuches verhindert.

Die Tablette wurde mit einem 0·5-mm-Stahlbohrer in der Mitte durchbohrt und zu Beginn des Versuches am Thermoelement *Th* (Nickel-Chromnickel) aufgehängt. Die beiden Thermoelementdrähte wurden zu diesem Zweck durch das Bohrloch gezogen und dann erst zusammengelötet. Die Lötstelle wurde so groß gemacht, daß sie eben an der unteren Tablettenseite aufsaß und einen guten Kontakt mit der Oberfläche hatte. Die Verdampfung wurde in einem Siedethermostaten durchgeführt. Mittels verschiedener Heizflüssigkeiten wurde jeweils die gewünschte Temperatur erzeugt. In den Verdampfungsraum ragte von oben ein Glasrohr *K* (Durchmesser 1·2 cm), das etwa 7 cm über dem Boden endigte und an seinem unteren Ende durch einen ebenen Boden abgeschlossen war. Dadurch wurde verhindert, daß Fettdämpfe von den Schliffen zur Tablettenoberfläche gelangen konnten. Der untere Teil des Glasrohres diente gleichzeitig als Kondensationsfläche. Zu Beginn eines Versuches wurde dieses Glasrohr mit flüssiger Luft bis zu einer Höhe von etwa 17 cm gefüllt. Diese Höhe wurde während des Versuches durch Nachfüllen aufrecht erhalten. An der Wand des Glasrohres *K* waren einander gegenüber zwei Kapillaren befestigt, in denen die Drähte des Thermoelementes geführt waren. Der Siedethermostat war mit dem wassergekühlten Schliff S_1 an die Apparatur angeschlossen. Die Glasröhre *K* wurde mittels des Schliffes S_2 befestigt. Oberhalb dieses Schliffes befanden sich Zuführungsröhrchen für das Thermoelement, in das die beiden Drähte vakuumdicht mit Siegellack eingeschmolzen waren. Die Tablette hing etwa 5 cm unter dem Boden des Kondensationsrohres *K*. Die Kapillaren für das Thermoelement ragten so weit über diesen Boden hinaus, daß die Drähte angespannt waren und so einander

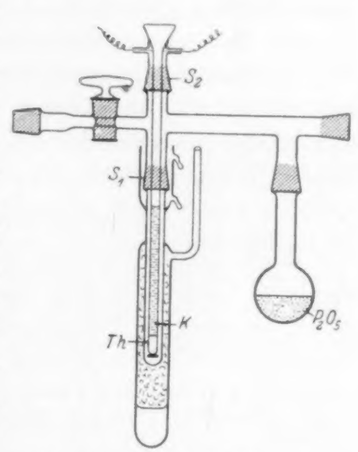


Abb. 3. Versuchsanordnung.

vor der Lötstelle nicht berühren konnten und außerdem einen guten Kontakt der Lötstelle mit der Tablettenoberfläche sicherten.

Evakuiert wurde mit einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe (Duplexpumpe nach GAEDE; Firma E. Leybold's Nachf. Köln), die ein Endvakuum von 10^{-5} mm gewährleistete. Zwischen Pumpe und Verdampfungsraum war zur Kondensation der Öldämpfe ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geschaltet. Der Druck im Innern der Apparatur wurde mit dem GAEDEschen Molvakumeter (Leybold) gemessen. Im Gegensatz zum MACLEODschen Manometer werden alle Partialdrucke, also auch die der leicht kondensierbaren Dämpfe (z. B. Wasser), gemessen.

Vor Beginn der Versuche wurde die Apparatur, deren Glasteile mit Chromschwefelsäure gereinigt waren, mehrere Tage hintereinander ausgepumpt und im Vakuum sorgfältig ausgeheizt. Die Schliffe waren mit „Apiezon“ (Leybold) (Dampfdruck bei Zimmertemperatur: 10^{-7} bis 10^{-11} mm) gefettet.

Durchführung der Versuche.

Nach Anbringen der gewogenen Tablette am Thermoelement wurde so lange evakuiert, bis ein Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm erreicht war und die Tablette einige Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur belassen. Darauf wurde die Heizflüssigkeit zum Sieden gebracht und mit der Ablesung der Temperatur begonnen. Nachdem genügend verdampft war (Zeitdauer von 20 Minuten bis zu mehreren Stunden), wurde die Heizung abgestellt und die Tablette nach Abkühlung auf etwa 50° (bei dieser Temperatur ist die Verdampfungsgeschwindigkeit unwesentlich) aus der Apparatur entfernt und gewogen. Gleichzeitig wurde das Kondensationsrohr K mit destilliertem Wasser abgespült und die Menge des gelösten Ammoniumchlorids durch Titration mit Silbernitrat ($^1/_{10}$ norm.) ermittelt. Der Gewichtsverlust der Tablette und die titrimetrisch bestimmte Menge des Verdampften stimmten bei allen Versuchen (innerhalb der Fehlergrenze der Titration) überein.

Diese Versuchsanordnung ergab sich nach vielen Vorversuchen unter Berücksichtigung der Erfahrungen anderer Autoren. Besonders schwierig ist die Einhaltung bzw. Ermittlung folgender Punkte:

1. Reinheit der Oberfläche.
2. Größe der Oberfläche.
3. Temperatur der Oberfläche.

Bei der Verdampfung von festem Cadmium fand BENNEWITZ[1]) für α zunächst verhältnismäßig niedrige Werte ($^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$). Er konnte dies auf eine Verunreinigung der *Cd*-Oberfläche zurückführen, die durch die Behandlung mit gefetteten Drehstählen verursacht worden war. Erst nachdem die Stähle von allem Fett befreit waren, ergaben sich α-Werte bis zu 0·65. Beim Pressen der Ammoniumchloridtabletten wurde daher besonders auf vollkommene Fettfreiheit derjenigen Teile der Presse (Stahl) geachtet, die mit dem Salz in Berührung kamen. Außerdem wurden die zuerst gepreßten Tabletten verworfen.

Die Größe der Oberfläche wurde durch Ausmessen bestimmt. Die Verdampfung wurde nur soweit durchgeführt, daß die Dimensionen der Tablette sich unwesentlich verringerten. Die dadurch eintretende Verkleinerung der Oberfläche wurde sicher durch die Vergröberung der Flächen selbst während der Verdampfung wieder aufgehoben. Nach Ablauf eines Versuches fühlten sich die Tabletten wohl noch glatt an, doch hatten die Flächen ihren Glanz verloren und ließen mit bloßem Auge die Grenzen von Einzelkristalliten erkennen. Die geringe Vergröberung der Oberfläche wurde bei den nachstehenden Versuchen vernachlässigt, um so mehr als es vor allem galt, einen oberen Grenzwert für die Verdampfungsgeschwindigkeit zu finden.

Die Temperatur der Oberfläche wurde, wie oben erwähnt, durch das Thermoelement, an dem die Tablette aufgehängt war, ermittelt. Die Lötstelle befand sich an der Unterseite der Tablette. Zunächst ist anzunehmen, daß nur die Temperatur dieser Fläche richtig wiedergegeben wird. Es läßt sich jedoch zeigen, daß auch die Temperatur der übrigen Flächen bei den gewählten Versuchsbedingungen nur unwesentlich davon abweicht.

Die direkte Messung zeigte, daß die Temperatur der oberen Fläche im Versuchsbereich weniger als 1° tiefer lag als die Temperatur der unteren Fläche. (Zu dieser Messung wurde die Lötstelle des Thermoelementes oberhalb der Bohrung der Tablette angebracht und mit Hilfe der überstehenden Enden der Thermoelementdrähte an die obere Fläche gepreßt.)

---

[1]) K. BENNEWITZ, Ann. Physik **59** (1919) 193.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 4 zusammengestellt. Spalte 1 bis 3 der Tabelle zeigt die Temperatur der Hauptperiode. Anheizung und Abkühlung benötigten 1 bis 5% der Gesamtzeit (bei höheren Temperaturen mehr wie bei tieferen Temperaturen, da die größere Verdampfungsgeschwindigkeit keine so lange Erhitzungsdauer ermöglichte). Der dadurch entstehende Fehler wurde so korrigiert, daß immer die Hälfte der Anheizungs- bzw. Abkühlungsperiode zur Verdampfungszeit gerechnet wurde.

Tabelle 3.

Temperatur			Dampfdruck		Verdampfungsgeschw. (mg/cm² · min)			$\alpha = \frac{W'_1}{W_1}$	Vers. Nr.
°C	°K	$\frac{1000}{T}$	p mm Hg	log p	W_1 (ber.)	W'_1 (beob.)	log W'_1		
118	391	2·558	0·078	− 1·11	99·9	0·29	− 0·54	$\frac{1}{340}$	1
152	425	2·353	0·57	− 0·24	717	1·7	+ 0·23	$\frac{1}{420}$	2
173	446	2·242	1·78	+ 0·25	2150	3·6	+ 0·55	$\frac{1}{600}$	3
181	454	2·202	2·57	+ 0·41	3100	3·0	+ 0·48	$\frac{1}{1030}$	4
190	463	2·159	4·07	+ 0·61	4840	4·1	+ 0·61	$\frac{1}{1190}$	5
212	485	2·062	10·47	+ 1·02	12150	10	+ 1·00	$\frac{1}{1210}$	6
221	494	2·024	15·13	+ 1·18	17400	11	+ 1·04	$\frac{1}{2560}$	7

In Spalte 4 und 5 ist der Dampfdruck des Ammoniumchlorids angegeben, wie er durch Extrapolation aus den von Braune und Knoke (loc. cit.) gemessenen Werten folgt. Diese ergeben die Extrapolationsformel:

$$\log p = \frac{39400}{2 \cdot 4{\cdot}57\, T} + 9{\cdot}911. \qquad (28)$$

In Abb. 4 sind danach die Logarithmen der Dampfdrucke gegen die Kehrwerte der absoluten Temperatur aufgetragen. Ferner sind die von Braune und Knoke sowie Rodebush und Michalek (loc. cit.) gemessenen Werte eingezeichnet. Aus der Abb. 4 folgt, daß die Genauigkeit der Extrapolation (unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme) für den gegebenen Zweck vollauf genügt.

Die Berechnung der theoretischen Verdampfungsgeschwindigkeit (Spalte 6) erfolgte nach Gleichung (1):

$$W_I = \frac{N}{\sqrt{2\pi M R T}} \cdot p.$$

Für das Ammoniumchlorid ergibt sich

$$W_I = 0{\cdot}4267 \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \qquad (29)$$

$$= 25\,602 \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}. \qquad (30)$$

In Spalte 7 ist die experimentell gefundene Verdampfungsgeschwindigkeit W_I', in Spalte 8 $\log W_I'$ angegeben. Daraus folgen die in Spalte 9 angegebenen α-Werte:

$$\alpha = \frac{W_I'}{W_I}. \qquad (31)$$

Für die Werte von W_I' ist eine der Reproduzierbarkeit entsprechende Stellenzahl angeführt. Eine absolute Genauigkeitsgrenze ist nicht angegeben, da die Abweichung der tatsächlichen Oberflächengröße von dem durch Ausmessung gefundenen Wert kaum abgeschätzt werden kann.

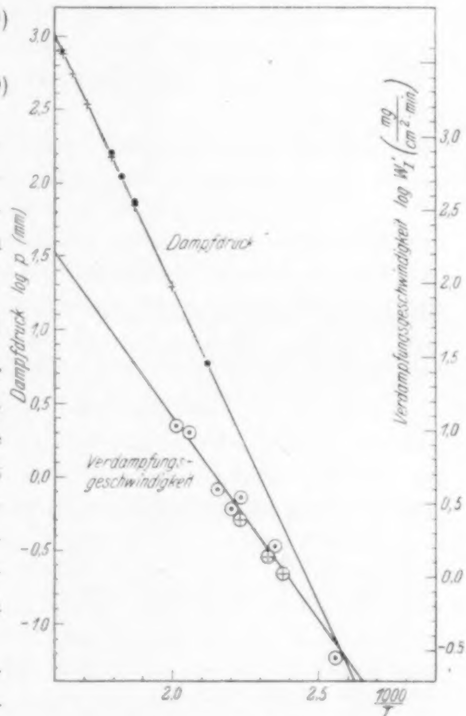


Abb. 4. Dampfdruck und Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid. +: BRAUNE und KNOKE (loc. cit.). •: RODEBUSH und MICHALEK (loc. cit.). ⊙: Eigene Werte. ⊕: Von Hrn. K. FEHL, Heidelberg, gemessene Werte.

In Abb. 4 sind die Logarithmen der Verdampfungsgeschwindigkeiten ($\log W_I'$) im selben Maßstab wie die Logarithmen der Dampfdrucke aufgetragen. Die Ordinaten sind der Übersichtlichkeit halber gegeneinander verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit ergibt sich durch graphische Auswertung:

$$\frac{d \log W_I'}{dT} = \frac{14{\cdot}6}{21{\cdot}0} \cdot \frac{d \log p}{dT} \qquad (32)$$

$$\approx 2/3 \cdot \frac{d \log p}{dT}$$

$$\approx 2/3 \cdot \frac{A}{2 R T^2}.$$

Dabei ist zu beachten, daß $d \log p / dT = \Lambda / 2\, RT^2$ ist, da bei der Verdampfung von **1** Mol Ammoniumchlorid **2** Mole Gas entstehen. Für die theoretische Verdampfungsgeschwindigkeit

$$W_{\mathrm{I}} = \frac{N}{\sqrt{2\,\pi\, M\, R\, T}} \cdot p = \frac{K}{\sqrt{T}} \cdot p$$

folgt:

$$\frac{d \log W_1}{dT} = \frac{d \log p}{dT} - \frac{d \log T^{1/2}}{dT}. \tag{33}$$

Bei Vernachlässigung des $T^{1/2}$-Gliedes ergibt sich:

$$\frac{d \log W_1}{dt} = \frac{d \log p}{dT} = \frac{\Lambda}{2\, RT^2}. \tag{34}$$

Im Normalfall ($\alpha = 1$) müsse demnach die Steigung der beiden Geraden in Abb. 4 einander gleich sein: Als Temperaturinkrement der Verdampfung (Λv) müßte sich $^1/_2\, \Lambda$ ergeben. $\left(\text{Es ist } \frac{d \log W_1'}{dT} = \frac{\Lambda v}{RT^2}.\right)$ Wie aus Gleichung (32) folgt, ist jedoch:

$$\log W_{\mathrm{I}}' \approx -\frac{2}{3}\,\frac{\Lambda}{2\, RT} + \text{const} \tag{35}$$

$$\approx -\frac{1}{3}\,\frac{\Lambda}{RT} + \text{const.}$$

Daraus folgt als Temperaturinkrement der Verdampfung

$$\Lambda_v \approx 1/3\, \Lambda.$$

Da die Verdampfungswärme nach Braune und Knoke (loc. cit.)

$$\Lambda = 39{\cdot}4 \text{ kcal}$$
$$\approx 39 \text{ kcal}$$

beträgt, ergibt sich:

$$\Lambda_v \approx 13 \text{ kcal.}$$

Nun ist, wie oben ausgeführt, im Grenzfall ein Temperaturinkrement der Verdampfung zu erwarten, das gleich der Aktivierungswärme der Ablösung von den W.t.-Stellen ist. Diese Aktivierungswärme ist nach Volmer etwa gleich $^1/_2$ bis $^2/_3\, \Lambda$ bei einer reinen, d. h. ohne Dissoziation erfolgenden Verdampfung[1]). Die Verdampfungswärme des Ammoniumchlorids enthält aber noch in sich die Dissoziationswärme (0 bis 10 kcal[2])).

Damit folgt auch für die Aktivierungswärme der Ablösung von den W.t.-Stellen ein Wert, der etwas kleiner ist als $^1/_2$ bis $^2/_3\, \Lambda$. Daß nun als Temperaturinkrement der Verdampfung eine Wärme-

[1]) M. Volmer, loc. cit. [2]) Braune und Knoke, loc. cit., S. 61.

tönung von etwa $^1/_3$ A gefunden wird, besagt also, daß die gemessene Verdampfungsgeschwindigkeit sehr nahe gleich der Geschwindigkeit der Ablösung von den W.t.-Stellen ($= k_1[A]$) ist. Dies stimmt überein mit der im Verhältnis zum Dampfdruck äußerst geringen Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum, die zu α-Werten von $^1/_{340}$ bis $^1/_{2560}$ in dem Temperaturbereich der Messungen führt.

Extrapoliert man die gemessene Verdampfungsgeschwindigkeit auf den Schmelzpunkt (520° C) von Ammoniumchlorid, so ergibt sich ein Wert von rund 1000 mg/cm² min, der einem Dampfdruck (nach Gleichung (1) berechnet) von etwa 1 mm entspricht und damit in der Nähe der Dampfdrucke der übrigen Alkalihalogenide (etwa $^1/_{10}$ mm) an ihren Schmelzpunkten liegt (vgl. Tabelle 2).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse bestätigen das Bild von der Verdampfung des Ammoniumchlorids, das aus der Betrachtung der „reinen" Verdampfung von Kristallen in Verbindung mit den besonderen Eigenschaften des Ammoniumchlorids erhalten wurde.

Danach gewinnt die Tatsache, daß die Verdampfung bei Kristallen im wesentlichen indirekt, d. h. aus einer Schicht „freier", an der Oberfläche adsorbierter Teilchen erfolgt, für das Ammoniumchlorid entscheidende Bedeutung. Während bei normal verdampfenden Kristallen die Konzentration dieser „freien" Teilchen im Vakuum nicht viel kleiner ist als im Gleichgewicht, unterscheiden sich die entsprechenden Konzentrationen beim Ammoniumchlorid beträchtlich; im Vakuum ist die Oberflächenkonzentration „freier" Teilchen sehr klein gegenüber dem Dampfdruckgleichgewicht. Das rührt daher, daß die Energie der Bindung der NH_3- bzw. HCl-Moleküle an der Kristalloberfläche sehr gering ist und daß ihr Einbau in den Kristall nur über die hemmende Reaktion der Bildung von NH_4Cl-Ionenpaaren erfolgen kann.

Nun ist die absolute Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. die Zahl der pro Zeiteinheit die Oberfläche verlassenden „freien" Teilchen immer proportional ihrer Oberflächenkonzentration. Daraus folgt, daß auch die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid im Vakuum sehr klein sein muß im Verhältnis zur Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht. Der Koeffizient α (siehe Gleichung (2)), d. h. das Verhältnis der Zahl der im Vakuum verdampfenden zur Zahl der im Gleichgewicht auf die Oberfläche

auftreffenden Teilchen muß einen sehr kleinen Wert besitzen. Auch bei jedem anderen Kristall muß (in genügender Entfernung vom Tripelpunkt) — auch abgesehen von jeder direkten Reflexion durch sterische oder elektrische Hinderung — die Geschwindigkeit der Verdampfung ins Vakuum kleiner sein und einen anderen Temperaturkoeffizienten ergeben als die Geschwindigkeit der Verdampfung im währenden Gleichgewicht. Nur wird dies nie so auffallend in Erscheinung treten wie beim Ammoniumchlorid, da sich die Bindungsenergie der freien Oberflächenteilchen viel weniger von der Bindungsenergie der „normal" gebundenen Teilchen unterscheidet und der Einbau in den Kristall nicht durch eine Zwischenreaktion gehemmt ist.

Es wird von Interesse sein, den Einfluß des Wassers auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Ammoniumchlorid zu klären. Wie schon Rodebush und Michalek (loc. cit.) qualitativ feststellten, verdampft feuchter Salmiak rascher als trockener. Unserem Bild folgend läßt sich annehmen, daß hier die Verdampfung über eine adsorbierte Wasserschicht erfolgt, in der einer der möglichen Teilvorgänge beschleunigt oder gehemmt wird [Gleichung (25a)]. Die Bestätigung dieser Anschauung kann durch Bestimmung der Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit vom Wasserdampfdruck einerseits und von der Temperatur andererseits erreicht werden.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. K. Fischbeck durchgeführt. Für sein stetiges Interesse und für anregende Diskussionen bin ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Refraktometrische Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Elektrolytmischungen.

Von

G. Spacu, I. G. Murgulescu und E. Popper.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 42.)

Es wird ein Berechnungsverfahren begründet, welches gestattet, die Brechungsexponenten der Lösungen von Elektrolytmischungen, bei Ausschließung von chemischen Reaktionen, quantitativ zu erfassen. Die so aufgestellten Formeln wurden an wässerigen Lösungen von einigen Salzpaaren mit gemeinsamem Anion geprüft. Es ergab sich die Möglichkeit, zwischen Salzmischungen mit und ohne Komplexbildung zu unterscheiden und dann, nach dem Prinzip der stetigen Veränderungen, die Zusammensetzung des etwaigen komplexen Ions zu bestimmen.

Während die neueren Untersuchungen der refraktometrischen Eigenschaften der Lösungen von einzelnen Elektrolyten zur Deutung eines physikalischen Vorganges — der Ionendeformation[1]) — beigetragen haben, sind die refraktometrischen Studien der Lösungen von Elektrolytmischungen hauptsächlich zur Beantwortung einer chemischen Frage — dem Nachweis und der Bestimmung der Zusammensetzung der aus den gemischten Elektrolyten entstandenen Komplexionen[2]) — herangezogen worden. Von den im letzten Falle zur Anwendung kommenden Methoden betrachten wir jetzt nur diejenige, die darin besteht, die Brechungsexponenten der Mischlösungen mit den von Lösungen der entsprechenden reinen Elektrolyte zu vergleichen. Unter der Voraussetzung, daß in Abwesenheit jeder chemischen Reaktion sich die refraktometrischen Werte der Ionenlösungen additiv verhalten, werden die auftretenden Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach einer geeigneten Additivitätsregel berechneten Brechungsexponenten auf sich in der Lösung abspielende Reaktion zurückgeführt. Die Zusammensetzung der dadurch entstandenen komplexen Ionen kann nun gemäß dem sogenannten Prinzip der stetigen Veränderungen von Urbain und Job[3]) ermittelt

---

[1]) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23** (1924) 1. [2]) G. Spacu und E. Popper, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 460; **30** (1935) 113; **35** (1937) 223; **41** (1938) 112. Bull. Soc. Sci. Cluj **7** (1934) 400; **8** (1934) 5. [3]) G. Urbain und P. Job, Ann. Chim. **9** (1928) 217.

werden, nach dem die Maximalwerte der oben erwähnten Abweichungen in engem Zusammenhang mit dem fraglichen Gegenstand gebracht werden können. Wie dies auf graphischem Wege durchzuführen ist, wird weiter unten aus den Erörterungen der experimentellen Angaben folgen. Für Einzelheiten sei auf die Originalarbeit[1]) verwiesen, wo auch die Bestimmungsmethode von Beständigkeitskonstanten der komplexen Ionen nach diesem Prinzip näher beschrieben wird.

Da wir also einer geeigneten Regel für die Vorausberechnung der theoretischen, sich in Abwesenheit von chemischen Reaktionen ergebenden Brechungsexponenten der Mischlösungen bedürfen — will man die refraktometrischen Messungen im Einklang mit dem oben erwähnten Prinzip verwerten —, so erhebt sich vorläufig die Frage, eine den tatsächlichen Erforderungen angepaßte Regel aufzustellen.

Wir betrachten zweckmäßig eine Lösung, die zwei Elektrolyte bei den prozentuellen Konzentrationen c_1 und c_2 enthält. Der allgemeine Fall einer Lösung mit beliebig vielen Elektrolyten kommt praktisch nicht vor, weshalb die folgenden Betrachtungen nur auf Mischlösungen von zwei Elektrolyten beschränkt werden. Ohne die Richtigkeit der abgeleiteten Beziehungen zu beeinträchtigen, werden wir ferner die Brechungsexponenten als außer von dem Lösungsmittel von den gelösten Salzen selbst herrührend ansehen, indem wir die Ionenspaltung einstweilen nicht in Betracht ziehen. Denn würden wir die individuellen Refraktionen der Ionen berücksichtigen, so müßten wir die fest begründeten Brechungsexponenten der Salzlösungen aufgeben, um die konventionellen nicht einwandfrei aus denen der Salzlösungen abgeleiteten Brechungsexponenten der einzelnen Ionenart heranzuziehen, wodurch sich gleichzeitig die Berechnungen infolge der Vermehrung von Veränderlichen unvorteilhaft verwickeln würden.

Um nun den Brechungsexponenten n der betrachteten Lösung als Funktion $f(c_1, c_2)$ von den Konzentrationen c_1 und c_2 auszudrücken, gehen wir von der folgenden Reihenentwicklung nach MacLaurin aus:

$$n = f(o, o) + \frac{c_1}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + \frac{c_2}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0 + \frac{c_1^2}{1 \cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0 + \frac{c_2^2}{1 \cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}\right)_0 + 2\,\frac{c_1 c_2}{1 \cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0$$
$$+ \cdots + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot \ldots n}\left[c_1\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + c_2\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0\right]^{(n)} + \cdots,$$

in der den Differentialquotienten und den symbolischen Potenzen die üblichen Bedeutungen zukommen.

[1]) Loc. cit.

Es läßt sich vorerst $f(o, o)$ ohne weiteres bestimmen, indem man bemerkt, daß der Brechungsexponent der Lösung in den des Lösungsmittels — den wir mit n_0 bezeichnen — übergeht, wenn die Konzentrationen c_1 und c_2 den Wert Null erreichen. Es ergibt sich also:

$$f(o, o) = n_0,$$

und die Entwicklung nimmt die Form an:

$$n = n_0 + \frac{c_1}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + \frac{c_2}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0 + \frac{c_1^2}{1\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0 + \frac{c_2^2}{1\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}\right)_0 + 2\,\frac{c_1 c_2}{1\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0 + \cdots. \quad (1)$$

Wird je eine der Konzentrationen c_1 und c_2 gleich Null gesetzt, so zerfällt (1) in zwei Entwicklungen nach je einer einzigen Veränderlichen, und zwar:

$$n_1 = n_0 + \frac{c_1}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + \frac{c_1^2}{1\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0 + \cdots; \quad n_2 = n_0 + \frac{c_2}{1}\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0 + \frac{c_2^2}{1\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}\right)_0 + \cdots,$$

welche die Abhängigkeit der Brechungsexponenten n_1 und n_2 der einzelnen Salzlösungen von den entsprechenden Konzentrationen darstellen müssen. Es stellte sich nämlich aus den experimentellen Messungen heraus, daß sich die Brechungsexponenten n_i der Lösungen von einzelnen Salzen tatsächlich durch Gleichungen der Form:

$$n_i = n_0 + A_i c_i + B_i c_i^2$$

wiedergeben lassen, wo c_i die Konzentration, während A_i, B_i für jeden Elektrolyt Konstanten bedeuten. Man kann hiermit eine hinreichende Annäherung für den Brechungsexponenten n erzielen, wenn man in der Entwicklung (1) schon mit den quadratischen Gliedern abbricht. Man erhält dann:

$$n = n_0 + c_1\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + c_2\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0 + \frac{c_1^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0 + \frac{c_2^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}\right)_0 + c_1 c_2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0. \quad (2$$

Die Differentialquotienten in (2) werden nun in der Weise bestimmt, daß man zuerst die Konzentrationen c_1 und c_2 nacheinander gleich Null setzt. Da die sich dadurch ergebenden Beziehungen:

$$n_1 = n_0 + c_1\left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0 + \frac{c_1^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0,$$

$$n_2 = n_0 + c_2\left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0 + \frac{c_2^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2}\right)_0$$

mit den die Brechungsexponenten der Lösungen von einzelnen Salzen darstellenden Gleichungen:

$$n_1 = n_0 + A_1 c_2 + B_1 c_1^2$$

$$n_2 = n_0 + A_2 c_2 + B_2 c_2^2$$

identisch sein müssen, so folgt:

$$A_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial c_1}\right)_0, \quad A_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial c_2}\right)_0; \quad 2\,B_1 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1^2}\right)_0, \quad 2\,B_2 = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_2^2}\right)_0. \tag{3}$$

Um auch den letzten Differentialquotienten $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0$ zu bestimmen, wird man sich die Lösung des einen Salzes von der Konzentration $c_1 + c_2$ auf zwei verschiedene Wege hergestellt denken und den Brechungsexponenten derselben jedesmal aus (2) ableiten. So kann man zuerst die Konzentration des ersten Salzes von c_1 bis auf $(c_1 + c_2)$ zunehmen lassen, während die des zweiten Bestandteiles gleichzeitig auf Null herabgesetzt wird. Der Brechungsexponent n_1' der so entstehenden Lösung folgt, wie leicht ersichtlich, aus (2), indem die Konzentration c_1 des ersten Salzes gleich $(c_1 + c_2)$ und die des anderen — c_2 — gleich Null gesetzt wird:

$$n_1' = n_0 + A_1(c_1 + c_2) + B_1(c_1 + c_2)^2. \tag{a}$$

Zu derselben Salzlösung kann man aber auch so gelangen, indem man, ohne die Konzentrationen c_1 und c_2 der vorhandenen Salze zu berühren, die refraktometrischen Eigenschaften des zweiten Salzes in die des ersten übergehen läßt, d. h. die Koeffizienten A_2, B_2 in (2) durch A_1 und B_1 ersetzt. Der Brechungsexponent n_1' läßt sich diesmal gemäß der Formel:

$$n_1' = n_0 + A_1(c_1 + c_2) + B_1(c_1^2 + c_2^2) + c_1 c_2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0' \tag{b}$$

ausdrücken, in der $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0'$ den besonderen Wert des betrachteten Differentialquotienten bedeutet. Durch Vergleichen der so aufgestellten Gleichungen (a) und (b) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0' = 2\,B_1. \tag{a'}$$

Werden jetzt Betrachtungen derselben Art auf das zweite Salz übertragen, so erhält man:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0'' = 2\,B_2. \tag{b'}$$

Durch einfaches Nachrechnen ist leicht zu bestätigen, daß dem mit den letzten zwei Bedingungen (a'), (b') verträglichen Differentialquotienten die folgende Formel zukommen muß:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial c_1 \partial c_2}\right)_0 = B_1 + B_2. \tag{3'}$$

Aus (2), (3) und (3') leitet man nun leicht den endgültigen Ausdruck des Brechungsexponenten der Mischlösung ab, der also lautet:

$$n = n_0 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + B_1 c_1^2 + B_2 c_2^2 + (B_1 + B_2) c_1 c_2. \tag{4}$$

Da in den früheren Untersuchungen[1]) die Mischlösungen durch Versetzen von Lösungen der einzelnen Salze bereitet wurden, werden wir die Gleichung (4) so modifizieren, daß die experimentellen Angaben dieser Arbeitsweise ohne weiteres verwertet werden können.

Wir gehen zweckmäßig von den Lösungen der einzelnen Salze aus, deren Brechungsexponenten n_1 und n_2 von den entsprechenden prozentuellen Konzentrationen c_1^0 und c_2^0 nach den Gleichungen:

$$n_1 = n_0 + A_1 c_1^0 + B_1 c_1^{0\,2}; \quad n_2 = n_0 + A_2 c_2^0 + B_2 c_2^{0\,2} \qquad \text{(c)}$$

abhängen. Wird ein Volumen x (cm³) der ersten Lösung mit einem Volumen y (cm³) der zweiten Lösung versetzt, so entsteht eine Mischlösung, in der die prozentuellen Konzentrationen c_1 und c_2 der beiden Bestandteile betragen:

$$c_1 = \frac{x d_1 c_1^0}{x d_1 + y d_2}, \quad c_2 = \frac{y d_2 c_2^0}{x d_1 + y d_2},$$

wo d_1 und d_2 die Dichten der Anfangslösungen darstellen.

Werden die letzten Ausdrücke von c_1 und c_2 in (4) eingeführt, so erhält man:

$$n = n_0 + \frac{1}{x d_1 + y d_2} \left(A_1 x d_1 c_1^0 + A_2 y d_2 c_2^0 + \frac{B_1 x_1^2 d_1^2 c_1^{0\,2} + B_2 y^2 d_2^2 c_2^{0\,2} + (B_1 + B_2) d_1 d_2 c_1^{0\,2} c_2^{0\,2} x y}{x d_1 + y d_2} \right).$$

Aus den Formeln (c) entnimmt man andererseits:

$$A_1 = \frac{n_1 - n_0}{c_1^0} - B_1 c_1^0, \quad A_2 = \frac{n_2 - n_0}{c_2^0} - B_2 c_2^0.$$

Werden diese Werte der Koeffizienten A_1 und A_2 in die vorherige Gleichung eingesetzt, so ergibt sich, nach der Ausführung sämtlicher Rechnungen, die endgültige Gleichung:

$$n = \frac{x n_1 d_1 + y n_2 d_2}{x d_1 + y d_2} - \frac{x y d_1 d_2}{(x d_1 + y d_2)^2} [B_1 c_1^{0\,2} + B_2 c_2^{0\,2} - (B_1 + B_2) c_1^0 c_2^0], \qquad (5)$$

die gestattet, den Brechungsexponenten der Mischlösung aus den Brechungsexponenten der zu mischenden Lösungen vorauszuberechnen, vorausgesetzt, daß sich in der so entstandenen Lösung keine chemische Reaktion abspielt.

In der Formel (5), die in folgenden verwendet wird, sind ferner zwei Glieder zu unterscheiden. Das erste:

$$\frac{x n_1 d_1 + y n_2 d_2}{x d_1 + y d_2} \qquad (6)$$

stellt die klassische Mischungsformel (Mischungsregel) dar. Das zweite:

$$\frac{x y d_1 d_2}{(x d_1 + y d_2)^2} [B_1 c_1^{0\,2} + B_2 c_2^{0\,2} - (B_1 + B_2) c_1^0 c_2^0] \qquad (7)$$

[1]) G. Spacu und E. Popper, loc. cit.

berücksichtigt die wegen der interionischen Kräfte vorhandenen gegenseitigen Beeinflussungen der Ionen. Sind die Konstanten B verschwindend klein, so ist der letzte Ausdruck bei der Berechnung von n zu vernachlässigen: Der Brechungsexponent der Mischung läßt sich dann nach der Mischungsregel (6) berechnen. Für nicht unendlich kleine B-Werte wird der Betrag des zweiten Gliedes nur in dem Gebiete kleiner Konzentrationen verschwinden, wo also die Mischungsregel wieder ihre Gültigkeit gewinnt. Für beliebige Koeffizienten B und bei jeglichen Konzentrationen ist aber nur die Gleichung (5) einer allgemeinen Anwendung fähig.

Weisen die gemessenen Brechungsexponenten der Mischlösungen merkliche Abweichungen von den gemäß der Formel (5) berechneten Werten auf, so sind diese auf bestimmte chemische Vorgänge zurückzuführen. Da in unseren Versuchen stets Elektrolytlösungen mit gemeinsamen Anionen gemischt wurden, bestand der etwa stattfindende chemische Prozeß bloß aus zu komplexen Anionen führenden Additionsreaktionen. Um die Zusammensetzung des so nachgewiesenen komplexen Anions aus den refraktometrischen Angaben zu entnehmen, werden die oben erwähnten Abweichungen als Funktion von x graphisch aufgetragen und weiter nach dem Prinzip von Urbain und Job verfahren.

Wir führen jetzt einige Anwendungen der oben entwickelten Betrachtungen an, die sich auf wässerige Elektrolytlösungen beziehen.

Anwendungen.

In den unten besprochenen Versuchen haben wir der Einfachheit halber stets $x + y = 2$ gehalten, indem die Volumina x und y mit einer in 0·01 cm³ geteilten Mikrobürette gemessen wurden. Die Messungen sind bei 20° C ± 0·01° in monochromatischem Licht vorgenommen worden. Sonst ist die Arbeitsweise an anderer Stelle[1]) ausführlich beschrieben worden, auf die hier nur verwiesen sei.

1. Mischungen von $NaNO_3$- und KNO_3-Lösungen.

Die Brechungsexponenten der wässerigen Lösungen von einzelnen Nitraten lassen sich für die gelbe Heliumlinie durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$n_1 = 1{\cdot}33251 + 0{\cdot}9313 \cdot 10^{-3} \cdot c_1 \ldots \text{ für } KNO_3\text{-Lösungen,}$$

$$n_2 = 1{\cdot}33251 + 1{\cdot}133 \cdot 10^{-3} \cdot c_2 \ldots \text{ für } NaNO_3\text{-Lösungen.}$$

[1]) G. Spacu und E. Popper, loc. cit.

Da die Koeffizienten B_1 und B_2 gleich Null sind, so sind in diesem Falle die Brechungsexponenten der Mischlösungen nach der Mischungsregel zu berechnen. Die Ergebnisse einer Messungsreihe sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Lösungen der zur Herstellung von Mischlösungen verwendeten Nitrate sind äquimolekular, und zwar etwa 2·0 mol.; ihre prozentuellen Konzentrationen c_1^0 und c_2^0 sind unten genau angegeben.

Tabelle 1.

$c_1^0 = 20{\cdot}21\%$ $c_2^0 = 16{\cdot}99\%$
$d_1 = 1{\cdot}1389$ $d_2 = 1{\cdot}1184$
$n_1 = 1{\cdot}35172$ $n_2 = 1{\cdot}35184$

x (cm³)	$n_{\text{exp.}}$	$n_{\text{ber.}}$	$(n_{\text{ber.}} - n_{\text{exp.}}) \cdot 10^5$
0·1	1·35180	1·35183	+3
0·2	1·35180	1·35182	+2
0·3	1·35180	1·35182	+2
0·4	1·35180	1·35181	+1
0·5	1·35180	1·35181	+1
0·6	1·35180	1·35180	0
0·7	1·35180	1·35180	0
0·8	1·35180	1·35179	−1
0·9	1·35180	1·35179	−1
1·0	1·35180	1·35178	−2
1·1	1·35180	1·35177	−3
1·2	1·35180	1·35177	−3
1·3	1·35180	1·35177	−3
1·4	1·35180	1·35176	−4
1·5	1·35180	1·35175	−5
1·6	1·35180	1·35174	−6
1·7	1·35180	1·35174	−6
1·8	1·35180	1·35173	−7
1·9	1·35180	1·35173	−7

Die Übereinstimmung ist tadellos, indem die Abweichungen, die in der letzten Spalte enthalten sind, kaum einige Einheiten der fünften Dezimalstelle betragen. Diese Unterschiede bleiben somit in den experimentellen Fehlergrenzen.

2. Mischungen von $NaCl$- und KCl-Lösungen.

Die Brechungsexponenten dieser Alkalichloride lassen sich im Natriumlicht D durch die Gleichungen:

$$n_1 = 1{\cdot}33277 + 1{\cdot}736 \cdot 10^{-3} \cdot c_1^0 + 1{\cdot}766 \cdot 10^{-6} \cdot c_1^{0\,2} \quad (NaCl\text{-Lösungen})$$

$$n_2 = 1{\cdot}33277 + 1{\cdot}355 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^0 + 2{\cdot}550 \cdot 10^{-6} \cdot c_2^{0\,2} \quad (KCl\text{-Lösungen})$$

annähern, in den c_1^0 und c_2^0 die prozentuellen Konzentrationen bedeuten. Da die Koeffizienten B_1 und B_2 nicht mehr zu vernachlässigen sind, wird die Gleichung (6) zur Vorausberechnung der

Brechungsexponenten der Mischlösungen nur dann anwendbar, wenn der Ausdruck (7) keinen nennenswerten Betrag erreicht. Für die Konzentrationen, auf die sich die Tabelle 2 bezieht, ist das tatsächlich der Fall: Die Unterschiede zwischen den nach den Formeln (6) und (5) berechneten Werten bleiben stets innerhalb der Fehlergrenzen, indem sie, wie es leicht nachzurechnen ist, nicht einmal $1 \cdot 10^{-4}$ überschreiten. Wir haben daher in der Tabelle 2 die Berechnung der Brechungsexponenten der Mischlösungen nach der Mischungsregel (6) vorgenommen.

Tabelle 2.

$c_1^0 = 11{\cdot}70\%$ $c_2^0 = 14{\cdot}91\%$
$d_1 = 1{\cdot}08312$ $d_2 = 1{\cdot}0953$
$n_1 = 1{\cdot}35320$ $n_2 = 1{\cdot}35328$

x (cm³)	$n_{exp.}$	$n_{ber.}$	$(n_{ber.} - n_{exp.}) \cdot 10^5$
0·1	1·35320	1·35327	+7
0·2	1·35320	1·35327	+7
0·3	1·35320	1·35326	+6
0·4	1·35320	1·35326	+6
0·5	1·35328	1·35326	−2
0·6	1·35328	1·35325	−3
0·7	1·35328	1·35325	−3
0·8	1·35328	1·35324	−4
0·9	1·35320	1·35324	+4
1·0	1·35320	1·35324	+4
1·1	1·35320	1·35323	+3
1·2	1·35320	1·35323	+3
1·3	1·35320	1·35322	+2
1·4	1·35320	1·35322	+2
1·5	1·35320	1·35322	+2
1·6	1·35320	1·35321	+1
1·7	1·35320	1·35321	+1
1·8	1·35320	1·35321	+1
1·9	1·35320	1·35320	0

Die in der letzten Spalte der Tabelle enthaltenen Abweichungen bleiben ebenfalls innerhalb der experimentellen Grenzfehler.

3. Mischungen von $CdCl_2$- und KCl-Lösungen.

Die Brechungsexponenten der Lösungen von diesen Salzen lassen sich erfahrungsgemäß für das Natriumlicht durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$n_1 = 1{\cdot}33277 + 1{\cdot}632 \cdot 10^{-3} \cdot c_1^0 + 1{\cdot}2 \cdot 10^{-5} \cdot c_1^{02} \quad (CdCl_2\text{-Lösungen}),$$

$$n_2 = 1{\cdot}33277 + 1{\cdot}355 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^0 + 0{\cdot}255 \cdot 10^{-5} \cdot c_2^{02} \quad (KCl\text{-Lösungen}),$$

in den c_1^0 und c_2^0 die prozentuellen Konzentrationen bedeuten.

In der Tabelle 3 fassen wir die für Mischungen von äquimolekularen Lösungen der oben erwähnten Salze erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.

$c_1^0 = 36·7\%$ $c_2^0 = 14·91\%$
$d_1 = 1·4822$ $d_2 = 1·0953$
$n_1 = 1·41292$ $n_2 = 1·35328$

x (cm³)	$n_{exp.}$	$\frac{x \cdot n_1 \cdot d_1 + y \cdot n_2 \cdot d_2}{x \cdot d_1 + y \cdot d_2}$	$n_{ber.}$	$(n_{ber.} - n_{exp.}) \cdot 10^5$
0·2	1·36048	1·36107	1·36007	−41
0·3	1·36466	1·36476	1·36340	−126
0·4	1·36813	1·36835	1·36669	−144
0·5	1·37143	1·37181	1·36993	−150
0·6	1·37458	1·37517	1·37313	−145
0·7	1·37796	1·37841	1·37627	−169
0·8	1·38096	1·38156	1·37937	−159
0·9	1·38368	1·38461	1·38242	−126
1·0	1·38656	1·38757	1·38543	−113
1·1	1·38946	1·39044	1·38838	−108
1·2	1·39244	1·39323	1·39129	−115
1·3	1·39529	1·39594	1·39415	−114
1·4	1·39809	1·39857	1·39697	−112
1·5	1·40074	1·40113	1·39974	−100
1·6	1·40323	1·40362	1·40250	−73
1·7	1·40574	1·40603	1·40514	−60
1·8	1·40793	1·40839	1·40778	−15

Wegen der beträchtlichen Werte der Koeffizienten B, insbesondere für Cadmiumchloridlösungen, ist zur Vorausberechnung der theoretischen Brechungsexponenten ($n_{ber.}$) die vollständige Gleichung (5) heranzuziehen. In der dritten Spalte der Tabelle geben wir außerdem die nach der Mischungsregel (6) berechneten Brechungsexponenten wieder.

Die in der letzten Spalte angegebenen Abweichungen $n_{ber.} - n_{exp.}$ überschreiten die Fehlermöglichkeit erheblich. Sie sind auf die folgende, sich in der Mischlösung abspielende Komplexbildungsreaktion zurückzuführen:

$$CdCl_2 + nKCl \rightleftarrows [CdCl_{n+2}]K_n.$$

Die Zusammensetzung der so entstandenen Verbindung wird graphisch festgestellt, indem als Abszissen die Volumina x und als Ordinaten die entsprechenden Abweichungen aufgetragen werden. Wenn die Lösungen, wie im vorliegenden Falle, äquimolekular sind, gibt das Verhältnis der beiden Bestandteile in den den Maxima entsprechenden Mischlösungen die Zusammensetzung der gebildeten Komplexverbindungen an.

Wie aus der Abb. 1 zu entnehmen ist, tritt das einwandfreie Maximum der aufgetragenen Kurve bei $x = 7$ ein, entsprechend der Komplexverbindung $[CdCl_4]K_2$, die sich von dem komplexen Anion

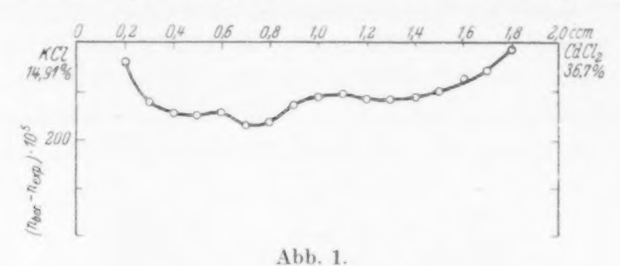


Abb. 1.

$[CdCl_4]''$ ableiten läßt. Die anderen zwei Maxima sind weniger deutlich. Wenn man auch diesen Maxima eine Bedeutung zuerkennt, so würden sie den Verbindungen:

$$[CdCl_5]K_3; \quad [CdCl_3]K$$

zuzuordnen sein.

Jedenfalls ist das Vorhandensein des komplexen Anions $[CdCl_4]''$ in den gemeinsamen wässerigen Lösungen von Cadmium- und Kaliumchlorid durch die vorliegenden refraktometrischen Messungen sichergestellt.

Bucureşti und Timişoara (Rumänien), Anorganisch-Chemische Laboratorien der Universitäten.

Die Gitterkonstanten der Mennige.

Von

M. Straumanis.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 3. 42.)

Es konnte festgestellt werden, daß Mennige im tetragonalen System kristallisiert. Die Gitterkonstanten sind: $a = 8{\cdot}875$ und $c = 6{\cdot}51$ Å, $c/a = 0{\cdot}733$. Die Zahl der Moleküle der innenzentrierten Elementarzelle beträgt 4.

Etwa vor einem Jahr erschien eine Mitteilung von MELDAU und TEICHMÜLLER, die mehrere Mennigepulver auf elektronenoptischem Wege untersuchten[1]). In der Mitteilung sprachen sie unter anderem die Vermutung aus, daß bis jetzt noch nicht lichtoptisch bestimmbare Mennigekristalle gezüchtet worden sind. Das entspricht nun insofern nicht ganz den Tatsachen, da schon im Jahre 1922 G. GRUBE Mennigekristalle in einer Größe erhalten hatte[2]), die sich zur lichtoptischen Bestimmung eigneten, die aber offenbar nicht durchgeführt worden ist. Da sich in der Mennige 2- und 4-wertiges Blei befindet (Bleisalz der Orthobleisäure), so wurde von GRUBE ein grobkristallines Produkt durch Zusammengießen der Lösungen von Kaliumplumbit und -plumbat, im Konzentrationsverhältnis 2:1, erhalten. Nach 3 bis 4 Stunden schieden sich dann aus dem Gemisch der Lösungen an den Gefäßwänden kleine, kompakte, glänzend rote Kristallplättchen aus. Die Analyse des Produktes zeigte, daß man es mit Pb_3O_4 zu tun hat[3]).

Die Untersuchung der kristallisierten Mennige wurde dann im Jahre 1933 durch Prof. Dr. E. ZINTL, dem ich für so manchen wertvollen Ratschlag zu danken habe, und dem Verfasser dieser Mitteilung vorgenommen. Aus äußeren Gründen konnte die Untersuchung leider nicht zu Ende geführt werden, so daß ich mich jetzt, nach dem frühzeitigen Tode von Prof. ZINTL und der erfolgten Mitteilung von MELDAU und TEICHMÜLLER, veranlaßt fühle, die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchung zu veröffentlichen.

---

[1]) R. MELDAU und M. TEICHMÜLLER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 95.
[2]) G. GRUBE, Z. Elektrochem. **28** (1922) 273, 284 bis 287.
[3]) Über die Arten des Pb_3O_4 siehe M. LE BLANC und E. EBERIUS, Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 69.

Die kristallisierte Mennige wurde nach der Vorschrift von Grube dargestellt. Um Ansatzstellen für die wachsenden Kriställchen zu schaffen, wurde in ein 250-cm³-Becherglas, das die Plumbit-Plumbatmischung enthielt, Glaswolle hineingebracht. Die Mennigekriställchen waren schon bald bemerkbar, aber filtriert und gewaschen wurde erst nach einigen Tagen. Neben feinem, rotem Kristallpulver waren auch ziemlich viele größere Kriställchen in Form kurzer Stäbchen mit fast quadratischem Querschnitt zu sehen. Die ebenfalls roten Kriställchen waren etwa 0·1 mm dick, 0·5 mm lang und besaßen im durchfallenden Licht eine rotgelbe Farbe.

Debye-Scherrer-Aufnahmen des Pulvers zeigten, daß man es mit Pb_3O_4 zu tun hat. Allerdings waren die in großer Zahl vorhandenen Linien, ebenso wie die der untersuchten Handelspräparate, nicht ganz scharf. Das schlechte Reflexionsvermögen, trotz der schweren *Pb*-Atome, zeigte sich auch bei den Drehkristallaufnahmen: Die Interferenzen waren auch bei langen Belichtungszeiten (über 40 Stunden in 114·6-mm-Kameras) sehr schwach und verschwommen. Es konnte aber in Übereinstimmung mit der jetzigen Vermutung von Meldau und Teichmüller festgestellt werden, daß Mennige im tetragonalen System kristallisiert.

Viel besser eignete sich für die Untersuchung ein Mennigepräparat, das Prof. Zintl als Zufallsprodukt bezeichnete, und das schon früher durch Kristallisation des Pb_3O_4 aus Nitratschmelzen hergestellt worden war[1]). Die Mennigekriställchen lagen hier in Gestalt sehr dünner orangeroter Nädelchen vor, deren äußere Form nicht zu erkennen war. Das Präparat lieferte jedoch schon wesentlich bessere Pulver- und Drehkristallaufnahmen. Aus dem Abstande dreier Schichtlinien konnte die *c*-Konstante (in Richtung der Nadelachse) berechnet werden (siehe Tabelle).

Die *a*-Konstante wurde aus den letzten Interferenzen der Äquatorschichtlinie, nachdem das Diagramm nach der Methode des reziproken Gitters indiziert worden war[2]), berechnet. Da auch hier die Interferenzen des Äquators verhältnismäßig schwach und die letzten noch dazu ziemlich breit waren, so ist die erzielte Genauigkeit gering (siehe die Tabelle).

[1]) Das Präparat ging beim Umzug des Instituts von Freiburg i. Br. nach Darmstadt verloren. [2]) M. Straumanis und A. Ieviņš, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin: J. Springer 1940. S. 72.

Gitterkonstanten der aus Nitratschmelzen kristallisierten Mennige.
Cu-Strahlung. Zimmertemperatur. 57·4-mm-Kamera.

Nr. der Linie	Intensität	*h k l*	ϑ in °	*a* in Å
21	sss	1·11·0	73·65	8·875
20	s	4·10·0	69·15	8·880
19	sss	5 9 0	63·35	8·875
18	ss	2 10·0	62·35	8·875
17	sss	10·00	60·40	8·870
			Mittelw.:	8·875 Å

μ in °	*c* in Å
13·63	6·54
28·2	6·50
45·33	6·50
Mittelw.:	6·51 Å

Als Mittelwert fürs spezifische Gewicht der Mennige wird 9·07 angegeben. Daraus berechnet sich die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle zu 4·12.

Ein weiteres Vordringen in den Aufbau des Pb_3O_4 ist an Hand der vorhandenen Aufnahmen kaum möglich, denn wegen der Schwäche der Interferenzpunkte kann nicht festgestellt werden, ob eine Reihe von Auslöschungen vorliegt oder ob die Interferenzen so schwach sind, daß sie übersehen werden.

Um eine Übersicht über die festgestellten Interferenzen zu geben, sei hier das reziproke Gitter des Pb_3O_4, auf drei Schichtebenen dargestellt, gegeben. Von der Äquatorschichtlinie wurde auch eine

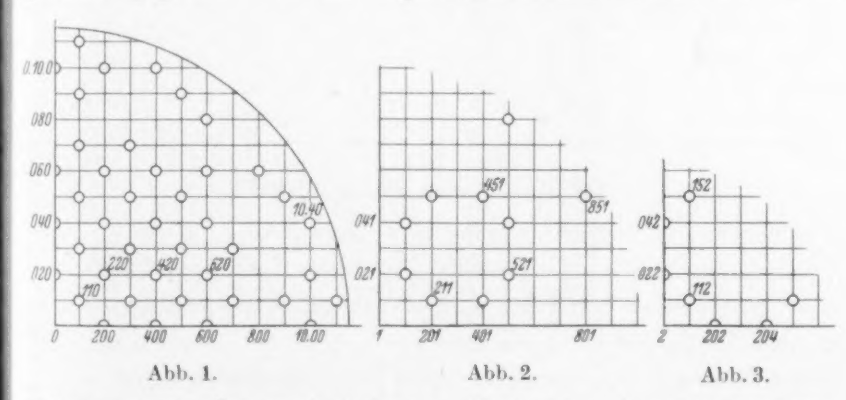


Abb. 1. Abb. 2. Abb. 3.

Abb. 1. Reziproke Äquatorschichtebene des Pb_3O_4. Drehachse: [001]. Die Interferenzen 420 und 620 sind stark, 220 und 10·40 — mittel, alle übrigen schwach bis ss-schwach. Ringe — beobachtete Interferenzen.

Abb. 2. Reziproke erste Schichtebene. Die Interferenz 451 ist mittel, 581 — schwach, alle übrigen sind stark.

Abb. 3. Reziproke zweite Schichtebene. Alle Interferenzen sind stark.

Goniometeraufnahme gemacht (Belichtungsdauer 63 Stunden). Diese lieferte jedoch dasselbe Bild des reziproken Gitters, wie das aus Drehaufnahmen konstruierte.

Wie ersichtlich, kann die reziproke Periode durch die nullte und erste Schichtebene dargestellt werden[1]), doch fehlt auf den höheren Schichtebenen eine Menge von Punkten. Wie gesagt, läßt es sich nicht feststellen, ob sie tatsächlich ausgelöscht sind, denn das Herstellen eines neuen grobkristallinen Präparates aus Nitratschmelzen mißlang bis jetzt, man erhält immer nur ein sehr feinkristallines Pulver. Das reziproke Gitter zeigt schließlich, daß alle Punkte, bei denen $h+k+l=n$ ist, ausgelöscht sind. Die Elementarzelle der Mennige ist somit innenzentriert (Translationsgruppe Γ_t').

[1]) M. Straumanis, Z. Kristallogr. **104** (1942) 18. Siehe auch G. Menzer, Z. Kristallogr. **89** (1938) 392.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.